

THESE

PRESENTEE PAR

Françoise CLESSE

pour obtenir le grade de

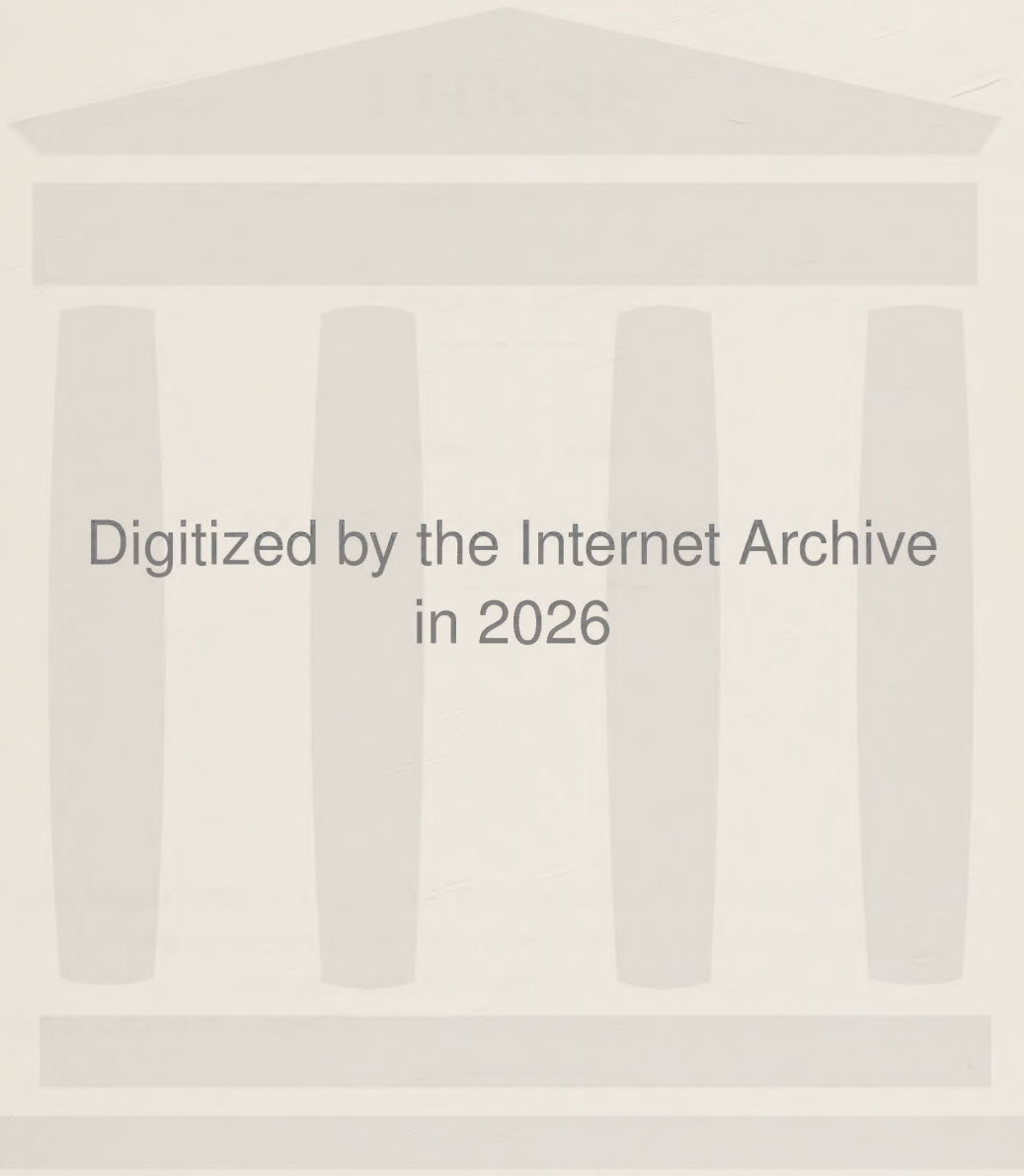
DOCTEUR ES SCIENCES PHYSIQUES

CONTRIBUTION A L'ETUDE DES AMINO - 3 PROPENETHIONES.
REACTIONS DES DITHIOACIDES β - CETONIQUES
OU DE LEURS DERIVES METHYLES
AVEC LES ARYLAMINES ET LES SELS DE DITHIOLE - 1,2 YLIUM.

Soutenue le 18 Avril 1970

MM. H. NORMANT }
H. QUINIOU } Présidents

J. TESTE }
Y. GRAFF } Examineurs
G. MARTIN }



Digitized by the Internet Archive
in 2026

https://archive.org/details/IA41555016_0029

THESE

PRESENTEE PAR

Françoise CLESSE

pour obtenir le grade de

DOCTEUR ES SCIENCES PHYSIQUES

CONTRIBUTION A L'ETUDE DES AMINO - 3 PROPENETHIONES.

REACTIONS DES DITHIOACIDES β - CETONIQUES

OU DE LEURS DERIVES METHYLES

AVEC LES ARYLAMINES ET LES SELS DE DITHIOLE - 1,2 YLIUM.

Soutenue le 18 Avril 1970

MM. H. NORMANT }
H. QUINIOU } Présidents

J. TESTE }
Y. GRAFF } Examineurs
G. MARTIN }



A Monsieur le Professeur H. QUINIOU

A mes parents

Ce travail a été effectué au Laboratoire de Chimie Organique II de la Faculté des Sciences de Nantes, sous la direction de Monsieur le Professeur H. QUINIOU. Qu'il trouve ici le témoignage de ma sincère gratitude pour ses conseils et l'intérêt qu'il a toujours porté à mes travaux.

Je prie Monsieur le Professeur H. NORMANT, Membre de l'Institut, de croire à ma plus respectueuse reconnaissance pour m'avoir fait l'honneur de présider le jury de cette thèse.

J'exprime mes remerciements à Monsieur le Professeur J. TESTE, Doyen honoraire de la Faculté des Sciences de Brest, et à Messieurs les Professeurs Y. GRAFF, G. J. MARTIN qui ont bien voulu accepter d'examiner ce travail.

Ma reconnaissance s'adresse également à Monsieur A. THUILLIER, Professeur à la Faculté des Sciences de CAEN, et à Madame M. MARTIN, Maître de Recherche à la Faculté des Sciences de NANTES : nous devons à leur amabilité l'enregistrement des spectres de RMN.

Je remercie également mes camarades de laboratoire et le personnel des différents services pour l'aide amicale qu'ils m'ont apportée.

TABLE DES MATIERES

	Pages
INTRODUCTION.....	1
 <u>PREMIERE PARTIE</u>	
Conversion d'amino-3 aryl-1 propène-2 ones-1 en amino-3 aryl-1 propène-2 thiones-1.....	6
Chapitre I : Synthèse et structure des amino-3 aryl-1 propénones-1.....	7
Chapitre II : Sulfuration des aminopropénones par l'hydrogène sulfuré.....	13
Chapitre III : Sulfuration des aminopropénones par le pentasulfure de phosphore.....	21
Chapitre IV : Configuration des aminopropènethiones	26
Partie expérimentale.....	32
 <u>DEUXIEME PARTIE</u>	
Méthylation des aminopropènethiones.....	46
Chapitre I : Méthylation des alkylaminopropène-thiones.....	49
Chapitre II : Méthylation des arylaminopropène-thiones.....	54
Partie expérimentale.....	61
 <u>TROISIEME PARTIE</u>	
Réactions des dithioacides β -cétoniques et de leurs dérivés diméthylés avec les arylamines primaires.....	67

Chapitre I	: Réactions des dithioacides β -cétoniques : acides aryl-3 hydroxy-3 propène-2 dithioïques avec les arylamines.	74
Chapitre II	: Réactions des aryl-1 bis(méthylthio)-3,3 propène-2 ones-1 avec les arylamines.....	81
Partie expérimentale.....		88

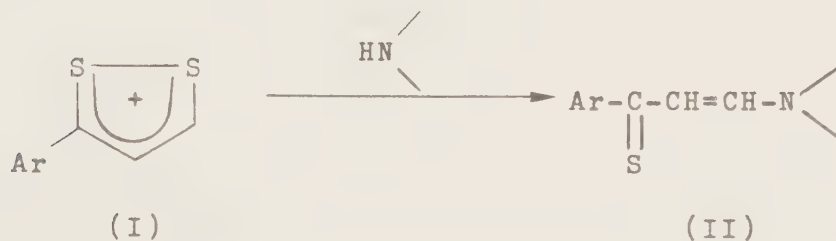
QUATRIEME PARTIE

Réactions des aroyldithioacétates de méthyle sur les sels de dithiole-1,2 ylium diversement substitués.....		97
Chapitre I	: Action de l'aniline sur l'hydroxy-3 phényl-3 propène-2 dithioate de méthyle.....	100
Chapitre II	: Réaction d'aroyldithioacétates de méthyle sur les sels de dithiole-1,2 ylium mono, di et trisubstitués.....	104
Partie expérimentale.....		124

BIBLIOGRAPHIE.....	44, 66, 95, 133
CONCLUSION.....	135
METHODES DE MESURE.....	142
INDEX.....	

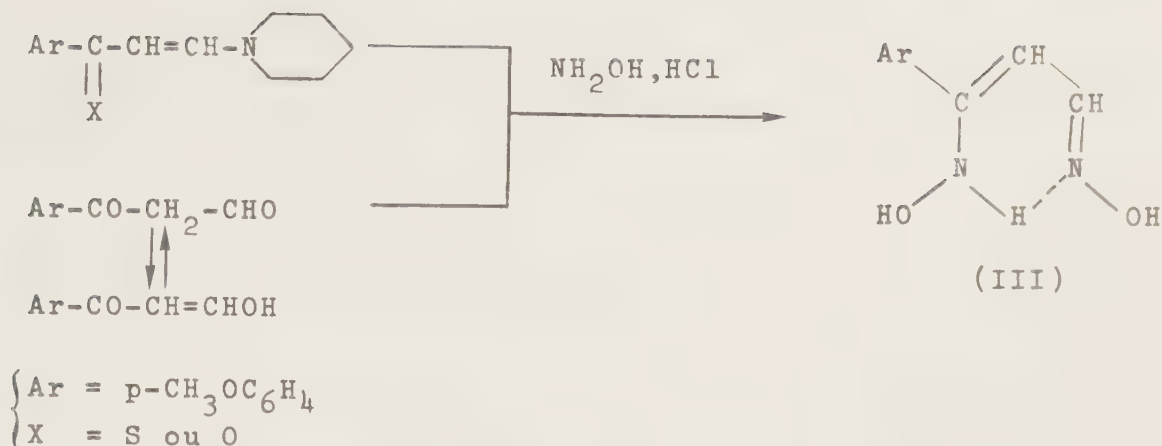
INTRODUCTION

J. BIGNEBAT a développé et approfondi l'étude de l'action des amines sur les sels d'aryl-3 dithiole-1,2 ylium (I) dont les premiers résultats avaient fait l'objet d'une communication du laboratoire en 1964 (*). La méthode permettait d'accéder pour la première fois, avec de bons rendements, aux vinylogues de thioamides (II) (amino-3 aryl-1 propène-2 thiones-1) :

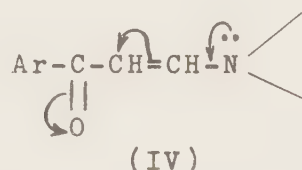


Ne disposant pas, à l'époque, de la résonance magnétique nucléaire, la formule (II) avait été avancée par les auteurs sur la base de la réaction du chlorhydrate d'hydroxylamine avec la p-méthoxyphényl-1 pipéridino-3 propène-2 thione-1. Le composé (II) ainsi que le vinylogue d'amide correspondant donnent le même dérivé : ce dérivé avait été identifié avec la dioxime du p-méthoxyphényl-3 oxo-3 propanal (III) :

* H. QUINIOU et N. LOZAC'H, Bull. Soc. chim., 1964, p. 450.



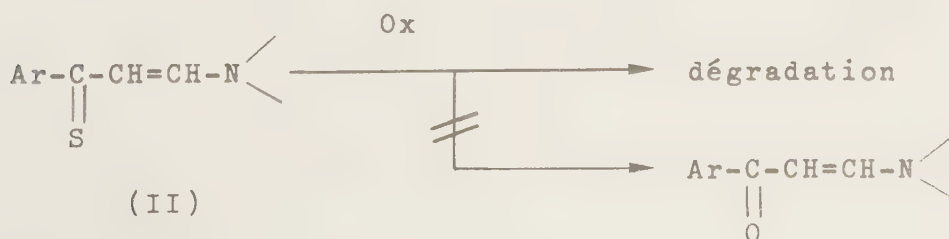
Par ailleurs les premiers essais effectués pour rapporter la structure des vinylogues de thioamides (II) à celle de leurs correspondants oxygénés (IV) n'avaient pas abouti. Les vinylogues d'amides (IV) fortement polarisés



offrent en effet plusieurs centres d'attaque aux réactifs sulfurants (H_2S , P_4S_{10} ...). On peut, à priori, concevoir à côté d'additions-1,2, des additions-1,4 ainsi que des réactions de substitution nucléophile.

Les tentatives inverses de transformation de vinylogues de thioamides en vinylogues d'amides étaient et sont toujours vouées à l'échec.

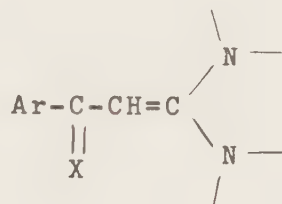
Les oxydants usuels de conversion des groupements $\text{C}=\text{S}$ en $\text{C}=\text{O}$ (acétate mercurique en solution acétique, permanganate de potassium en solution acétonique) sont inopérants d'une part parce que le caractère thiocarbonylique du $\text{C}=\text{S}$ d'un vinylogue de thioamide est atténué par la conjugaison, d'autre part parce que la molécule est oxydable au niveau des carbones insaturés.



La première partie de notre travail relate les essais de sulfuration des vinylogues d'amides par l'hydrogène sulfuré puis par le pentasulfure de phosphore. Elle est complétée par l'examen de la configuration des vinylogues de thioamides obtenus.

La seconde partie de notre étude se rapporte à la méthylation des vinylogues (II). Les composés comportent en effet trois sites d'alkylation possibles : l'azote, le carbone en α du groupement thiocarbonyle et le soufre.

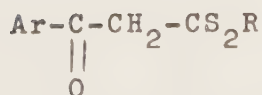
A la suite des vinylogues d'amides et de thioamides mentionnés ci-dessus, nous souhaitions obtenir des diamino-3,3 aryl-1 propénones-1 (V) et les propènethiones en dérivant (VI), ces composés correspondant à la substitution des vinylogues (IV) et (II) par un second groupement aminé :



(V) : X = O

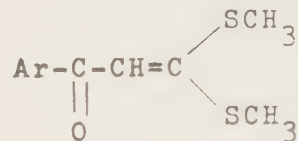
(VI): X = S

Par analogie avec l'une des réactions précitées, on pouvait espérer obtenir les composés (VI) par réaction d'amines sur les sels d'aryl-5 halogéno-3 dithiole-1,2 ylium. En réalité, la substitution de l'amine à l'halogène échoue. Nous nous sommes alors adressée à la réaction de substitution nucléophile de groupements méthylthio en opposant des amines aux aryl-1 bis(méthylthio)-3,3 propène-2 ones-1 (IX) :



(VII) : R = H

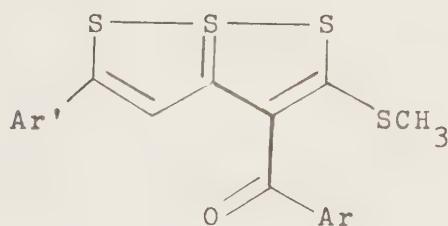
(VIII): R = CH₃



(IX)

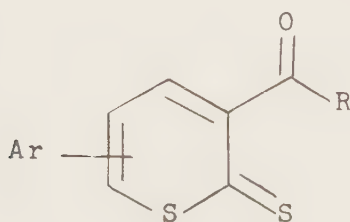
Nous avons ensuite tenté de convertir les diamino-propénones (V) en diaminopropènethiones (VI). Finalement, dans les troisième et quatrième parties, nous avons étendu notre étude aux réactions des dithioacides β -cétoniques (VII), de leurs esters méthylés (VIII) et de leurs dérivés diméthylés (IX) avec les arylamines. Une étude menée en commun avec M. BARRE-LE GOFF (D.E.S., Nantes, 1967) avait fourni quelques renseignements préliminaires sur la réactivité relative des groupements $-OH$, $-SH$ et $-SCH_3$ de ces composés.

Enfin la recherche d'un recouplement de structure pour des acyl-3 aryl-5 méthylthio-2 trithia-1,6,6a S^{IV} pentalènes (X) :



(X)

nous a conduite à condenser les dithioesters β -cétoniques (VIII) sur des sels de dithiole-1,2 ylium. L'étude de cette dernière réaction a permis de l'infléchir vers la production d'acyl-3 α -dithiopyrones (acyl-3 thio-1 pyranethiones-2) (XI) au détriment des composés (X) :



(XI)

La quatrième partie est plus particulièrement consacrée à la synthèse et à l'examen de quelques propriétés de cette nouvelle famille de composés.

L'exposé des résultats est ainsi divisé :

PREMIERE PARTIE.

- Chapitre I : Synthèse et structure des amino-3 aryl-1 propénones-1.
- Chapitre II : Sulfuration des aminopropénones par l'hydrogène sulfuré.
- Chapitre III : Sulfuration des aminopropénones par le pentasulfure de phosphore.
- Chapitre IV : Configuration des aminopropènethiones.

DEUXIEME PARTIE.

- Chapitre I : Méthylation des alkylaminopropènethiones.
- Chapitre II : Méthylation des arylaminopropènethiones.

TROISIEME PARTIE.

- Chapitre I : Réactions des dithioacides β -cétoniques : acides aryl-3 hydroxy-3 propène-2 dithioïques avec les arylamines.
- Chapitre II : Réactions des aryl-1 bis(méthylthio)-3,3 propène-2 ones-1 avec les arylamines.

QUATRIEME PARTIE.

- Chapitre I : Action de l'aniline sur l'hydroxy-3 phényl-3 propène-2 dithioate de méthyle.
- Chapitre II : Réaction d'aroyldithioacétates de méthyle sur les sels de dithiole-1,2 ylium mono, di et trisubstitués.

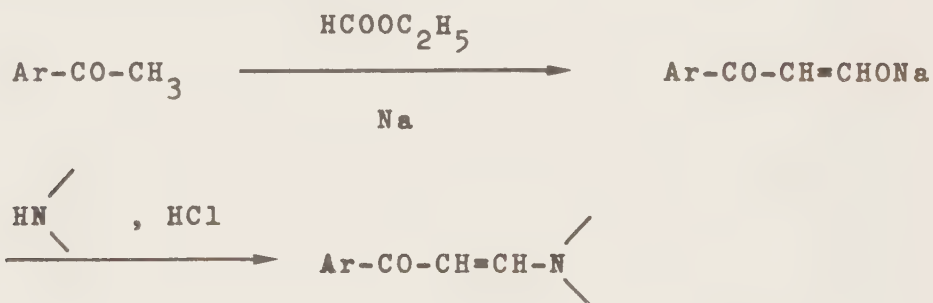
P R E M I E R E P A R T I E

Conversion d'amino-3 aryl-1 propène-2 ones-1
en amino-3 aryl-1 propène-2 thiones-1.

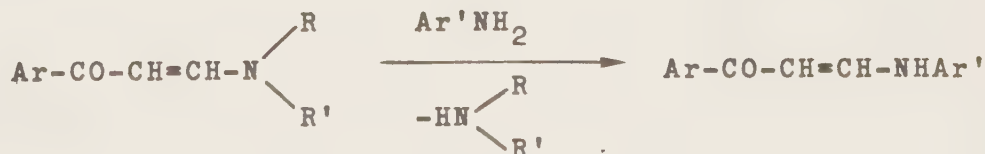
CHAPITRE I

SYNTHESE ET STRUCTURE DES AMINO-3 ARYL-1 PROPENONES-1.

Les amino-3 aryl-1 propène-2 ones-1 ont été obtenues pour la plupart selon BENARY ⁽¹⁾ :



Nous avons aussi préparé quelques échantillons d'aminopropénones par une méthode originale en effectuant des transaminations. La substitution d'un radical arylaminé à un radical alkylaminé se fait avec de bons rendements.



La réaction ne semble pas réversible : les essais de substitution d'un radical alkylaminé à un radical arylaminé ont échoué sans doute en raison de la moindre réactivité des arylaminopropénones stabilisées par une conjugaison plus étendue et par chélation C=O...H-N .

Les alkylaminopropénones sont rassemblées dans le tableau I, les arylaminopropénones dans le tableau II.

TABLEAU I

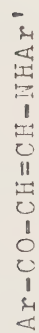
ALKYLAMINOPROPENONES



Ar	N $\begin{array}{l} \diagup \text{R} \\ \diagdown \text{R}' \end{array}$	F° C, Réf.	Rdt %
Phényle	Diméthylamino	91 (4)	27
Phényle	Diéthylamino	48-50 (5)	34
Phényle	Pyrrolidino	116-118 (4)	61
Phényle	Pipéridino	91-92 [(1) : 80-81]	54
Phényle	Morpholino	91	67
p-Bromophényle	Pipéridino	131-132	90
p-Méthoxyphényle	Pipéridino	100 [(7) chlorhydrate : 191-195]	72
Thiényle-2	Pyrrolidino	114-115	90
Thiényle-2	Pipéridino	129-132	77

TABLEAU II

ARYLAMINOPROPENONES



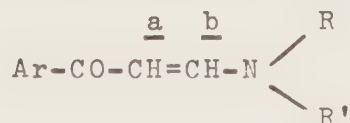
Ar	Ar'	F° C, Réf.	Rdt %
Phényle	Phényle	139-140 (6)	76
Phényle	p-Tolyle	157-160 (6)	34
Phényle	o-Méthoxyphényle	73-74	54
Phényle	p-Méthoxyphényle	145-147	50
Thiényle-2	Phényle	103-104 (8)	57
Thiényle-2	p-Tolyle	138	54
Thiényle-2	o-Méthoxyphényle	100-102	79
Thiényle-2	p-Méthoxyphényle	127-130	79

Les spectres de RMN ont été enregistrés à partir de solutions d'aminopropénones dans le deutérochloroforme. Les déplacements chimiques et constantes de couplage des protons éthyléniques des alkylaminopropénones figurent au tableau III. Les déplacements chimiques et constantes de couplage des protons éthyléniques et aminés des arylaminopropénones sont rassemblés dans le tableau IV.

TABLEAU III

DEPLACEMENTS CHIMIQUES ET CONSTANTES DE COUPLAGE DES PRO-

TONS ETHYLENIQUES D'ALKYLAMINO-3 ARYL-1 PROPENE-2 ONES-1



Ar	$\text{N} \begin{array}{l} \text{R} \\ \text{R}' \end{array}$	H_a	H_b	J H_a-H_b
Phényle	Diméthylamino	5,57	7,57	12,4
Phényle	Diéthylamino	5,79	7,82	12,5
Phényle	Pyrrolidino	5,68	8,00	12
Phényle	Pipéridino	5,83	7,80	12,5
Phényle	Morpholino	5,89	7,74	12,5
p-Bromophényle	Pipéridino	5,76	7,76	12
p-Méthoxyphényle	Pipéridino	5,84	7,75	12
Thiényle-2	Pyrrolidino	5,58	7,96	12,5
Thiényle-2	Pipéridino	5,75	7,78	12,5

DEPLACEMENTS CHIMIQUES ET CONSTANTES DE COUPLAGE DES PROTONS

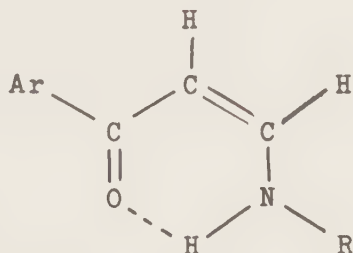
ETHYLENIQUES ET AMINES D'ARYL-1 ARYLAMINO-3 PROPENE-2 ONES-1



Ar	Ar'	$\underline{H_a}$	$\underline{H_b}$	$\underline{H_c}$	J $\underline{H_a}-\underline{H_b}$	J $\underline{H_b}-\underline{H_c}$
Phényle	Phényle	5,99	7,37	12,2	8	13
Phényle	p-Tolyle	5,97	*	12,2	8	
Phényle	o-Méthoxyphényle	6,05	*	12,2	8	
Phényle	p-Méthoxyphényle	5,98	*	12,2	8	
Thiényl-2	Phényle	5,73	7,24	11,9	7,8	12,4
Thiényl-2	p-Tolyle	5,78	7,25	11,85	7,7	12
Thiényl-2	o-Méthoxyphényle	5,77	7,21	11,9	7,9	13
Thiényl-2	p-Méthoxyphényle	5,78	7,23	11,95	7,7	13,5

* Nous n'avons pu localiser avec certitude les signaux correspondants masqués par les signaux des protons aromatiques.

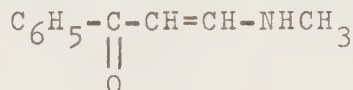
Lorsque l'azote conserve un atome d'hydrogène susceptible d'être chélaté par l'oxygène cétonique, les aminopropénones ci-dessus ont une structure éthylénique cis :



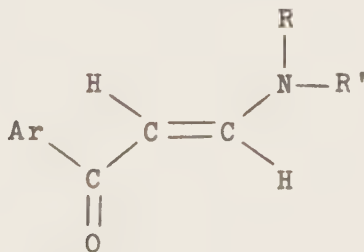
R : radical arylé ou alkylé.

Ceci ressort de la valeur des couplages des protons éthyléniques (7,7 à 8 Hz) et des déplacements importants vers les champs faibles des protons liés à l'azote (11,85 à 12,2.10⁻⁶) caractéristiques des hydrogènes chélatés (2). De plus les couplages HC-NH de l'ordre 12-13 Hz indiquent bien une disposition s-trans des protons relativement à C-N (3).

Les aminopropénones dérivées d'arylamines primaires au tableau IV ont donc la configuration ci-dessus ainsi que la N-méthylamino-3 phényl-1 propène-2 one-1 :



Les aminopropénones dérivées d'alkylamines secondaires au tableau III, ne pouvant se chélater ont une structure éthylénique trans :



Les couplages des protons éthyléniques de ces composés sont compris entre 12 et 12,5 Hz.

CHAPITRE II

SULFURATION DES AMINOPROPENONES PAR L'HYDROGENE SULFURE.

1 - Généralités.

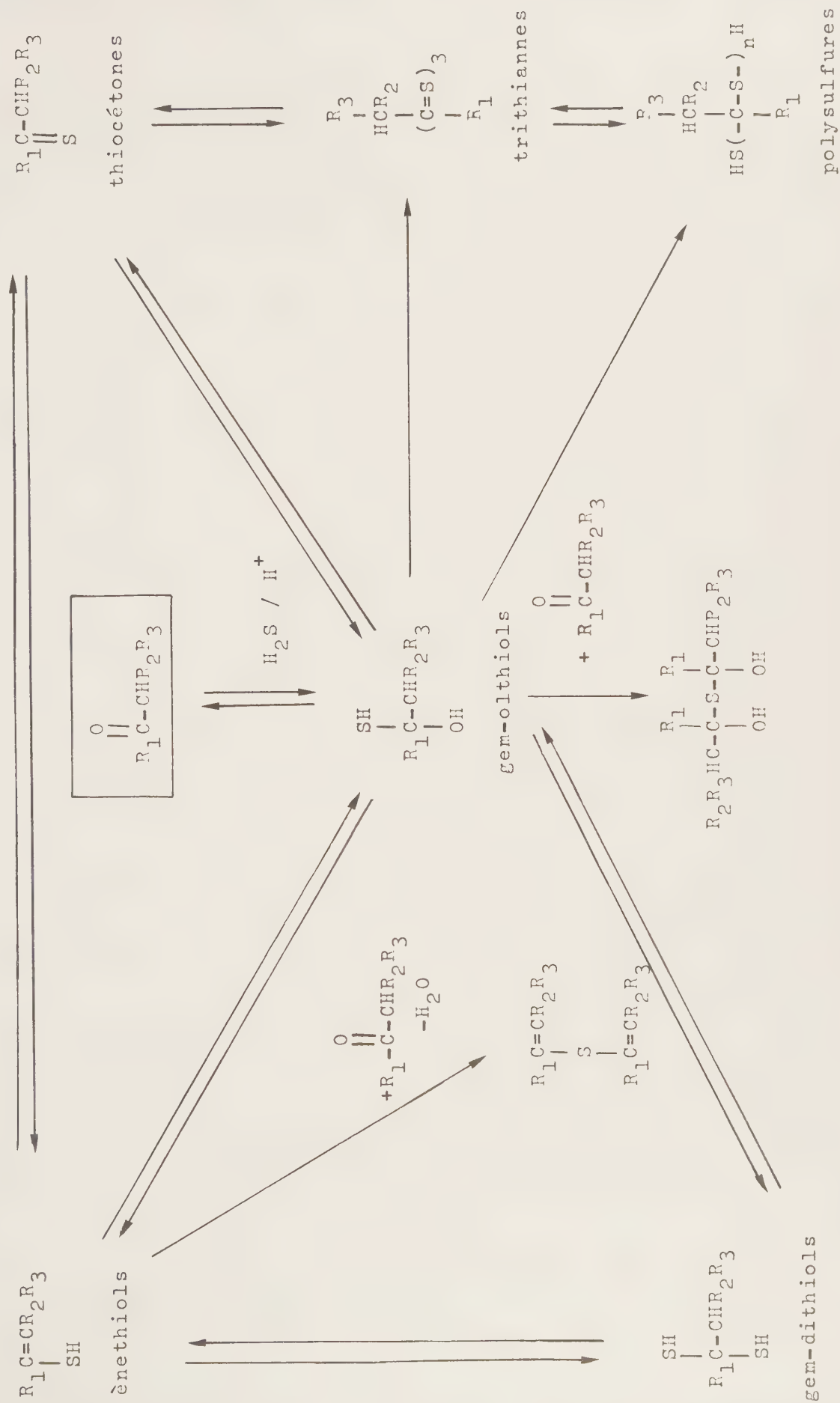
L'hydrogène sulfuré est fréquemment utilisé pour convertir les groupements cétoniques en groupements thiocétoniques. La réaction est catalysée par les bases ⁽⁹⁾, ⁽¹⁰⁾, ⁽¹¹⁾, ou plus souvent par les acides ⁽¹¹⁾.

Un mode opératoire classique ⁽¹²⁾, ⁽¹³⁾ consiste à faire dégager l'hydrogène sulfuré dans une solution éthanolique de la cétone préalablement saturée de gaz chlorhydrique sec, le milieu étant maintenu à une température constante, (de - 25° à 5° le plus souvent).

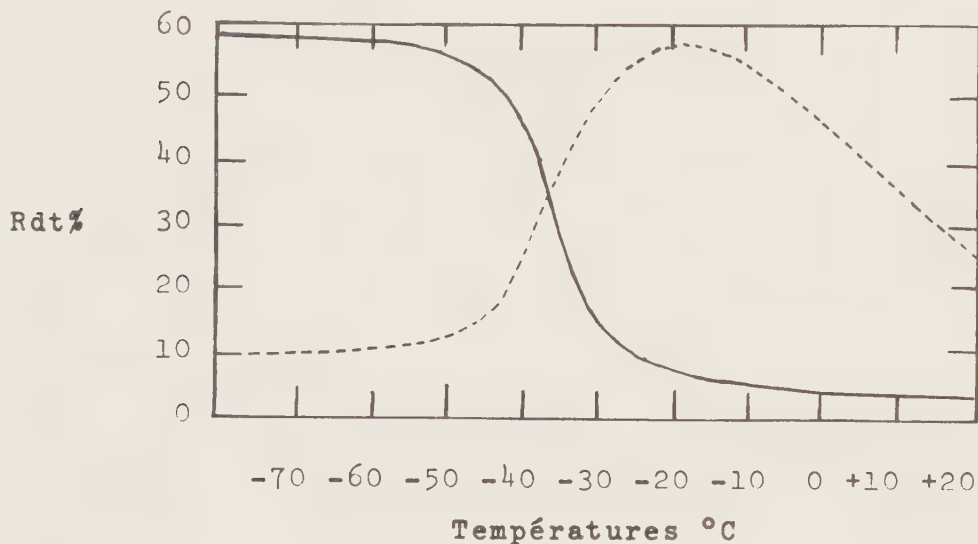
Les réactions sont extrêmement complexes et on isole généralement plusieurs composés à groupements fonctionnels variables suivant la nature des radicaux substituant la cétone.

Il n'est pas possible de donner un schéma exhaustif des réactions ainsi effectuées ; nous reproduisons, ci-après, un tableau proposé en 1962 par CAMPAIGNE et EDWARDS ⁽¹³⁾ et rendant compte des résultats observés dans la sulfuration de douze cétones.

ADDITION DE H₂S AUX CETONES ET ALDEHYDES



En 1967, à la suite d'une publication de MAYER (14), (15), il semblait que l'on arrivait à une plus grande maîtrise des réactions de sulfuration des cétones. L'auteur met l'accent sur le rôle primordial, à ses yeux, de la température de sulfuration. Les graphiques ci-après sont relatifs à la sulfuration de l'heptanone-4, mais MAYER précise



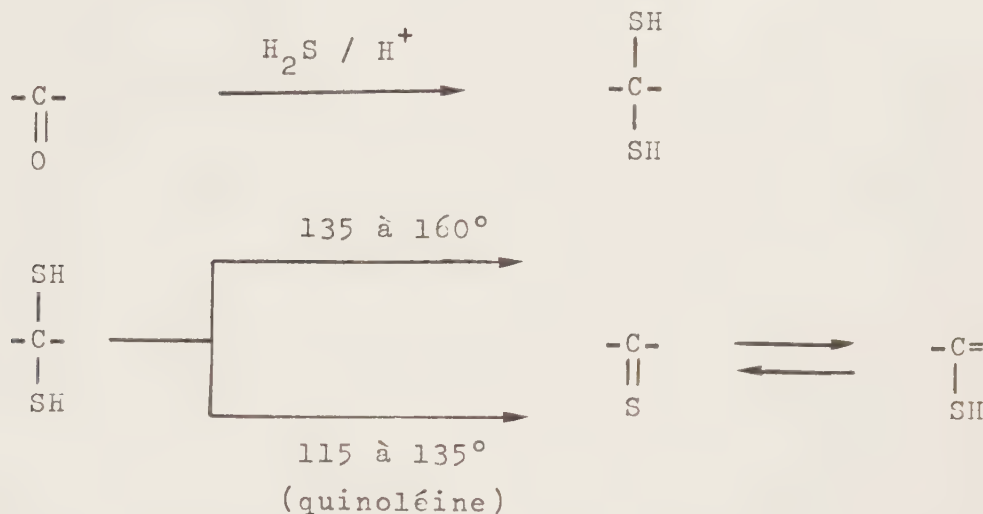
Réaction acido-catalysée de H_2S avec
l'heptanone-4 : (----)gem-dithiol;
(—)thiocétone .

que les courbes sont à peu près les mêmes pour les cétones de masses molaires inférieures. Entre -80° et -40° , les thiocétones se formeraient préférentiellement (60%). Au dessus de -30° , les gem-dithiols seraient prépondérants (60%).

La même année (1967) DEMUYNCK et VIALLE (16), ayant remarqué que la formation des gem-dithiols est favorisée à "basse température", décrivent une méthode générale de préparation des gem-dithiols, en milieu acide, en opérant à -55° . Les auteurs n'ont pas étudié la sulfuration de l'heptanone-4, mais huit alcanones sont converties en gem-dithiols, à -55° , avec un rendement moyen de 48 %. Le rendement devrait avoisiner 10 % selon MAYER, si le facteur température était déterminant.

Les différences observées par les auteurs précédents sont donc dues à des facteurs autres que la température : concentration du milieu réactionnel en gaz chlorhydrique et en hydrogène sulfuré notamment.

La décomposition des gem-dithiols paraît un moyen d'accès aux thiocétones plus sûr et plus spécifique.



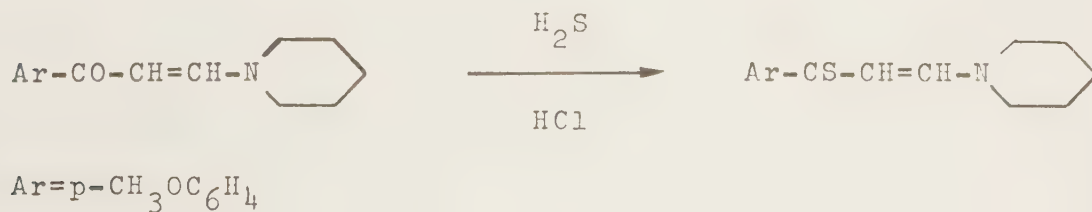
Ces gem-dithiols ont été obtenus, pour la première fois en 1952, par CAIRNS et coll. (17) par réaction, sous pression, de l'hydrogène sulfuré avec une cétone ou un aldéhyde.

En plus des modes opératoires récents déjà cités, d'autres méthodes permettent de les préparer à la pression ordinaire. MAYER et ses coll. (9), (10) ainsi que MAGNUSSON font réagir l'hydrogène sulfuré avec une cétone en présence d'amine. MAGNUSSON (18), (19) obtient les gem-dithiols en traitant les cétimines par l'hydrogène sulfuré. DJERASSI et TURSCH (20) ainsi que DEMUYNCK et VIALLE (21) les préparent d'une manière analogue à partir des énamines.

La pyrolyse des gem-dithiols entre 135 et 160° fournit les thiocétones correspondantes. La décomposition peut être effectuée à des températures plus basses (115 à 135°), en opérant en présence de quinoléine (26).

2 - Etude de la sulfuration des aminopropénones.

Nos essais ont porté sur la sulfuration de la p-méthoxyphényl-1 pipéridino-3 propénone-1 :



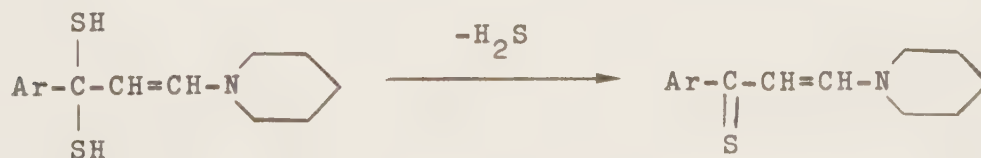
Nous avons vérifié que la présence d'acide chlorhydrique était indispensable à la transformation envisagée. Le tableau suivant résume les essais entrepris*.

Température	Durée de chauffage	Rendement en aminopropènethione
25°	15 h	0 %
50°	15 h	0 %
Ebullition	15 h	0 %
25° puis ébullition	15 h 2 h	10 %

L'aminopropènethione a été isolée comme suit : le mélange réactionnel, après refroidissement dans la glace, est neutralisé par du bicarbonate de sodium, puis extrait au benzène. La solution benzénique, après lavage à l'eau, est séchée sur sulfate de sodium puis chromatographiée sur alumine désactivée par 5 % d'eau.

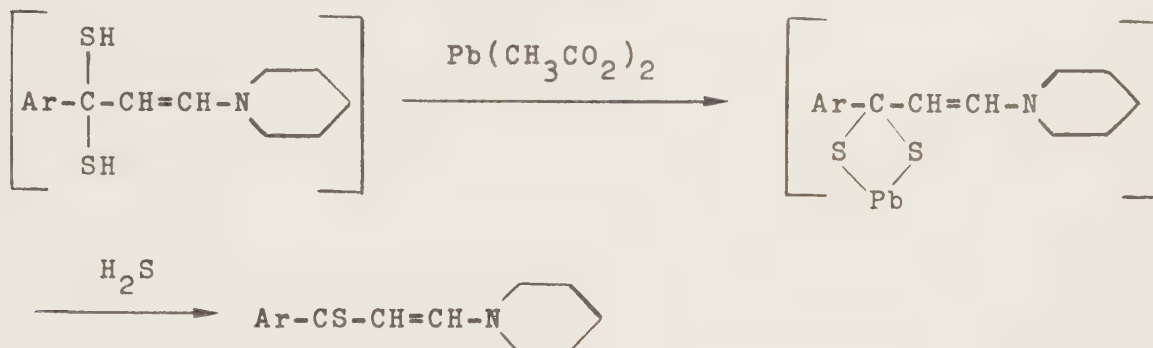
Il ressort du tableau précédent que la conversion de l'aminopropénone en aminopropènethione n'est effective que si l'on opère d'abord à 25°, puis si l'on poursuit la réaction à la température d'ébullition de la solution.

D'après les remarques faites dans les généralités, on pouvait donc penser qu'un gem-dithiol se formait à 25° et qu'une élévation de température était nécessaire pour la décomposition en thiocétone.



* Le travail relaté a été effectué avant la parution d'un certain nombre d'articles cités dans les généralités. On pourrait, peut-être actuellement, faire un choix plus judicieux des températures de sulfuration.

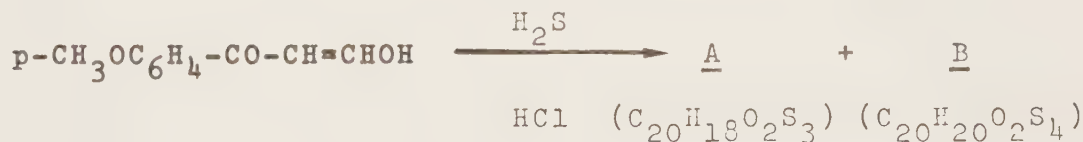
Nous avons tenté de confirmer cette hypothèse en effectuant sur le mélange réactionnel obtenu par sulfuration à 25° une réaction connue des gem-dithiols (15).



Nous n'avons pas obtenu le résultat escompté sans doute en raison de la destruction du gem-dithiol avant traitement par l'acétate de plomb. Le radical aminé confère aux produits de sulfuration un caractère basique. Ces composés, salifiés par l'acide chlorhydrique, dans le milieu réactionnel, ne sont extractibles (par l'éther par exemple) qu'après un traitement alcalin qui entraîne vraisemblablement la destruction du gem-dithiol.

Dans les divers essais de sulfuration (en plus de l'aminopropènethione éventuellement), nous avons isolé, avec des rendements très faibles, un composé blanc A répondant très exactement à la formule $\text{C}_{20}\text{H}_{18}\text{O}_2\text{S}_3$ et un composé blanc-jaunâtre B, peu soluble, difficile à purifier, répondant approximativement à la formule $\text{C}_{20}\text{H}_{20}\text{O}_2\text{S}_4$.

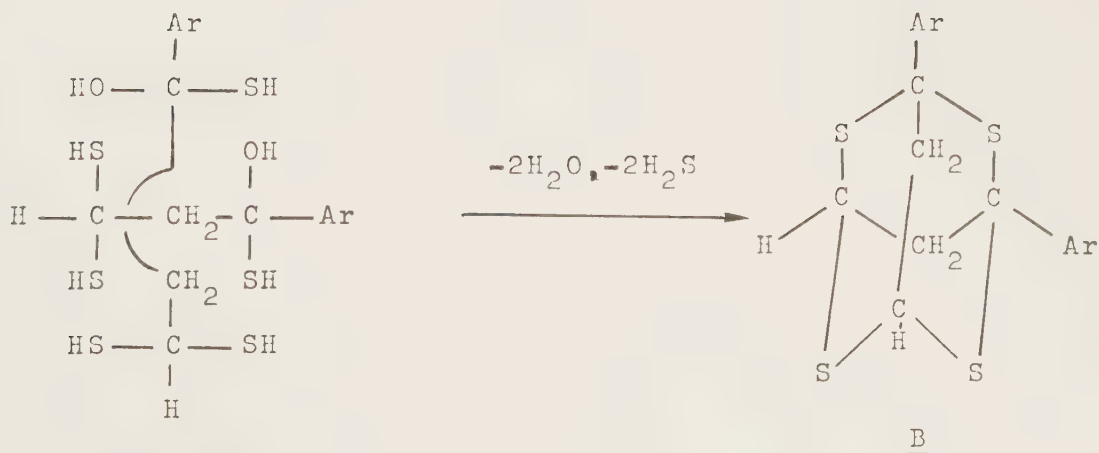
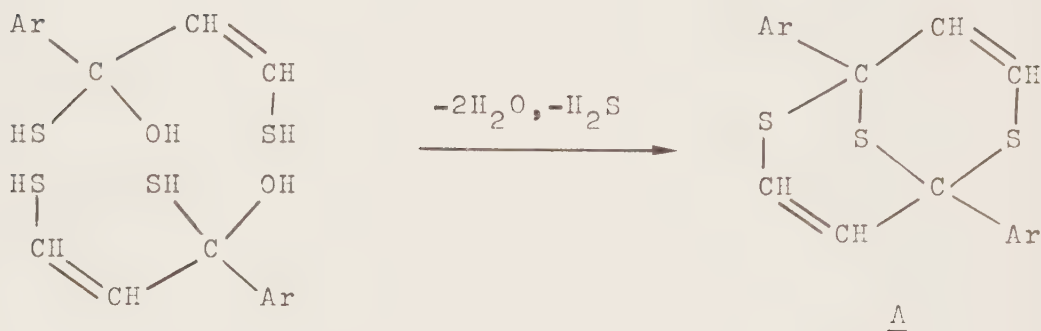
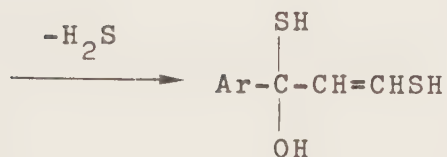
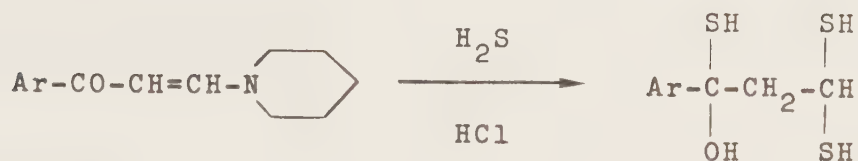
Les composés A et B ont aussi été obtenus par action de l'hydrogène sulfuré sur le p-méthoxyphényl-3 oxo-3 propanal.



Les composés A et B ont été étudiés par M.T. BERGEON (22). L'auteur a montré que le composé A avait la structure d'un di-p-méthoxyphényl-2,6 épithio-2,6 dithia-1,5 cyclooctadiène-3,7. La structure du composé B a été établie avec moins de certitude : il semblerait qu'il s'agisse d'un di-p-méthoxyphényl-1,3 tétrathia-2,4,6,8 adamantane.

Les composés A et B semblent se former suivant une réaction de triple déshydratation (ou désulphydratation)

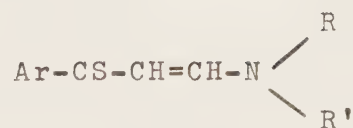
bimoléculaire. Il s'agit d'une quadruple déshydratation ou désulfhydratation dans le cas du composé B.



Les résultats relatifs à la sulfuration des alkylaminopropénones sont rassemblés dans le tableau suivant.

TABLEAU V

ALKYLAMINOPROPENETHIONES *



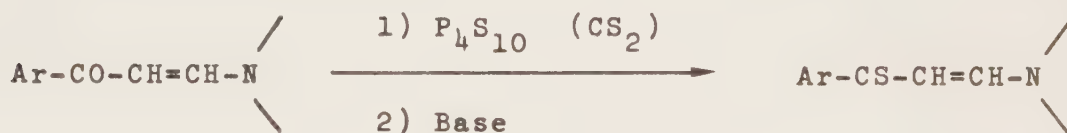
Ar	N $\begin{array}{l} \diagup \text{R} \\ \diagdown \text{R}' \end{array}$	F° C, Réf.	Rdt %
Phényle	Diméthylamino	116-117	traces
Phényle	Diéthylamino	52	traces
Phényle	Pyrrolidino	146-148 (24)	5
Phényle	Pipéridino	127-129 (24)	11,5
p-Bromophényle	Pipéridino	167-170 (24)	9,5
p-Méthoxyphényle	Pipéridino	175 (24)	10
Thiényle-2	Pyrrolidino	165	3
Thiényle-2	Pipéridino	140	9,5

* Quelles que soient les conditions opératoires, nous n'avons pas réussi à convertir les arylaminopropénones en arylaminopropènethiones par l'hydrogène sulfuré.

CHAPITRE III

SULFURATION DES AMINOPROPENONES PAR LE PENTASULFURE DE PHOSPHORE.

Après divers essais, le sulfure de carbone a été retenu comme solvant de sulfuration des aminopropénones par le pentasulfure de phosphore.



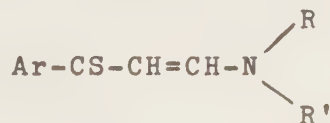
L'aminopropènethione formée ne peut être directement extraite au benzène. L'emploi d'une base est nécessaire pour détruire le sel ou le complexe formé entre l'aminopropènethione et le pentasulfure de phosphore ou l'oxysulfure de phosphore formé.

Dans le cas des arylaminopropènethionés,



on utilise comme base une solution aqueuse saturée de bicarbonate de sodium. Les rendements en aminopropènethione varient de 5 à 18 %.

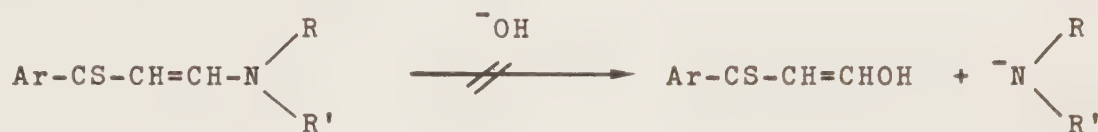
En ce qui concerne les alkylaminopropènethionés,



la neutralisation du milieu réactionnel par le bicarbonate ne permet d'isoler que de petites quantités de produit. Au

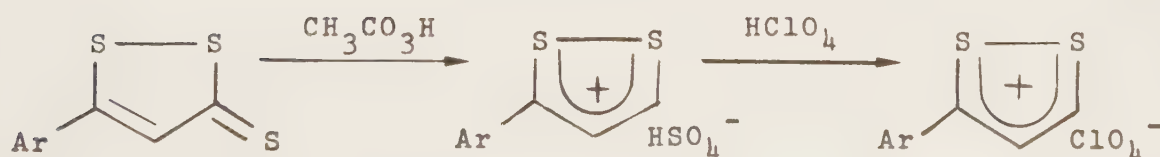
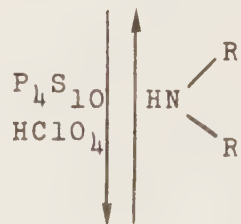
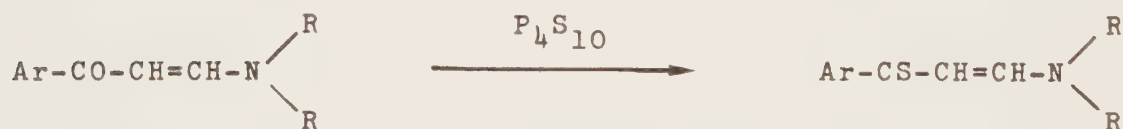
contraire, l'emploi d'une solution benzénique d'amine entrant dans la constitution de l'aminopropènethione conduit à des rendements de conversion de l'alkylaminopropénone en alkylaminopropènethione de l'ordre de 50 %.

On pouvait penser, à priori, que la solution aqueuse de bicarbonate de sodium détruisait l'aminopropènethione moyennant, par exemple, la substitution nucléophile du radical aminé par un anion ^-OH :



L'agitation d'une solution aqueuse de bicarbonate avec une solution benzénique d'alkylaminopropènethione (conditions d'extraction de l'aminopropènethione après sulfuration) montre que la réaction ci-dessus n'a pas lieu : après traitement nous récupérons à peu près intégralement l'aminopropènethione de départ.

Nous en avons finalement déduit que l'amine ajoutée en fin de réaction n'intervenait pas seulement comme agent de neutralisation, mais plutôt comme réactif à l'égard d'une entité à caractériser.



Un échantillon du mélange réactionnel a alors été traité par une solution acétique d'acide perchlorique. Nous avons ainsi isolé du perchlorate d'aryl-3 dithiole-1,2 ylium avec un rendement de 38 %. La réaction de ce sel avec la pipéridine fournit l'aminopropènethione (²⁴). Le perchlorate de dithiolylium a été identifié à partir du sulfate correspondant obtenu selon un procédé décrit (²³), (²⁴).

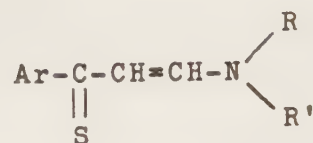
On n'isole pratiquement pas de sel de dithiolylium intermédiaire, dans la sulfuration des **arylamino**propénones. La neutralisation du milieu réactionnel par la pipéridine ne fournit pas de pipéridinopropènethione : on isole uniquement l'arylamino**propènethione** formée avant la neutralisation.

Les résultats de la sulfuration sont rassemblés dans les tableaux VI et VII.

TABLEAU VI

SULFURATION DES ALKYLAMINOPROPENONES PAR LE PENTASULFURE DE

PHOSPHORE

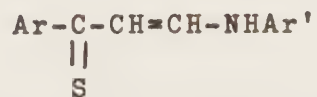


Ar	N $\begin{array}{c} \text{R} \\ \text{R}' \end{array}$	F° C, Réf.	Pdt %
Phényle	Diméthylamino	116-117	18
Phényle	Diéthylamino	52	2
Phényle	Pyrrolidino	146-148 (24)	50
Phényle	Pipéridino	127-129 (24)	56
p-Bromophényle	Pipéridino	167-170 (24)	54
p-Méthoxyphényle	Pipéridino	175 (24)	48
Thiényl-2	Pyrrolidino	163	52
Thiényl-2	Pipéridino	140	51

TABLEAU VII

SULFURATION DES ARYLAMINOPROPENONES PAR LE PENTASULFURE DE

PHOSPHORE



Ar	Ar'	F° C, Réf.	Rdt %
Phényle	p-Tolyle	139-141	7,5
Phényle	o-Méthoxyphényle	72-74	4
Phényle	p-Méthoxyphényle	146-148 (2)	9
Thiényl-2	Phényle	134	18
Thiényl-2	p-Tolyle	165-166	13
Thiényl-2	o-Méthoxyphényle	135-136	5,5
Thiényl-2	p-Méthoxyphényle	163-165	11,5

CHAPITRE IV

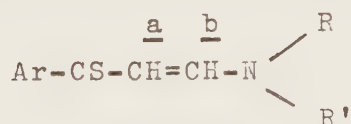
1 - CONFIGURATION DES ALKYLAMINOPROPENETHIONES.

Les déplacements chimiques des protons éthyléniques, en RMN, et leurs constantes de couplage sont rassemblés dans le tableau VIII.

TABLEAU VIII

DEPLACEMENTS CHIMIQUES ET CONSTANTES DE COUPLAGE DES PROTONS

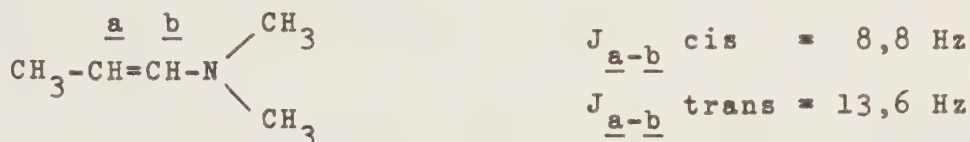
ETHYLENIQUES D'ALKYLAMINO-3 ARYL-1 PROPENE-2 THIONES-1



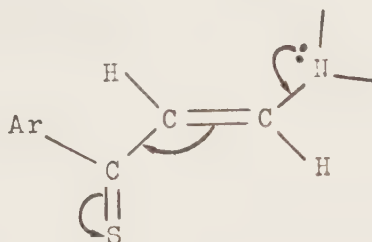
Ar	N $\begin{array}{l} \text{R} \\ \text{R}' \end{array}$	H _a	H _b	J _{H_a-H_b}
Phényle	Diméthylamino	6,37	*	12
Phényle	Diéthylamino	6,67	*	12
Phényle	Pyrrolidino	6,56	*	12
Phényle	Pipéridino	6,68	7,93 à 8,43	12
p-Bromophényle	Pipéridino	6,64	7,9 à 8,5	12
p-Méthoxyphényle	Pipéridino	6,69	8,3	12
Thiényle-2	Pyrrolidino	6,57	8,52	11,5
Thiényle-2	Pipéridino	6,73	8,38	11,5

* Nous n'avons pas pu localiser avec certitude les signaux correspondants masqués par les protons aromatiques.

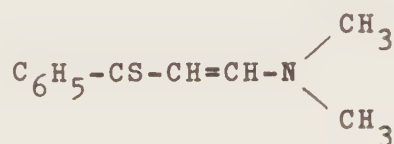
Sur le spectre du N,N-diméthylamino-1 propène, SAUER et PRAHL (²⁵) relèvent la présence de configurations éthyléniques cis et trans avec les couplages suivants :



Le tableau précédent montre que la configuration des alkylaminopropènethiones est trans. La délocalisation électronique explique l'abaissement des constantes de couplage (11,5 à 12 Hz).



Cette délocalisation des électrons confère à la liaison carbone-azote un certain caractère de liaison double $\text{C}=\text{N}$ (comme dans les amides) et entraîne une restriction de la libre rotation. Si l'on considère, par exemple, la N,N-diméthylamino-3 phényl-1 propène-2 thione-1,



à basse température, la durée de vie des méthyles dans les sites A et B est suffisamment longue pour que deux déplacements chimiques soient observés en RMN. Par chauffage, l'échange $\text{A} \rightleftharpoons \text{B}$ est accéléré et conduit à un signal unique à la température de coalescence.

Pour l'aminopropènethione ci-dessus, les spectres enregistrés dans le dibromométhane font apparaître un écart maximum entre les deux signaux des méthyles de 12,8 Hz. La coalescence apparaît à 44°, avec une énergie d'activation de 27,2 kcal mole⁻¹. La coalescence des signaux relatifs à l'aminopropénone correspondante se produit dès 11° avec une énergie d'activation moindre (16,4 kcal mole⁻¹).

Ces observations traduisent une délocalisation électronique plus marquée dans les aminopropènethiones que dans les aminopropénones correspondantes.

2 - CONFIGURATION DES ARYLAMINOPROPENETHIONES.

Nous envisagerons les problèmes de configuration des aminopropènethiones dissoutes dans les solvants neutres puis dans les solvants basiques.

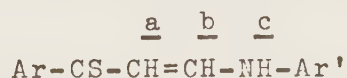
2.1 - Solvants neutres (CDCl₃, CCl₄...)

Les déplacements chimiques des protons éthyléniques et aminés des arylaminopropènethiones dissoutes dans le deutérochloroforme, ainsi que leurs constantes de couplage sont groupés dans le tableau IX.

TABLEAU IX

DEPLACEMENTS CHIMIQUES ET CONSTANTES DE COUPLAGE DES PROTONS ETHYLENI-

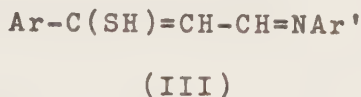
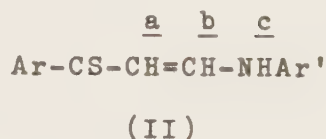
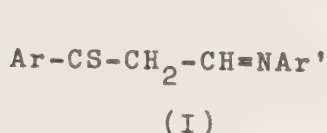
QUES ET AMINES D'ARYL-1 ARYLAMINO-3 PROPENE-2 THIONES-1.



Ar	Ar'	H _a	H _b	H _c	J _{H_a-H_b}	J _{H_b-H_c}
Phényle	p-Tolyle	6,70	7,82	15,4	8	12,5
Phényle	o-Méthoxyphényle	6,78	7,94	15,1	8	14
Phényle	p-Méthoxyphényle	6,68	7,76	15,5	7,5	13
Thiényl-2	Phényle	6,73	7,74	14,8	8	13
Thiényl-2	p-Tolyle	6,80	7,72	14,9	8	13
Thiényl-2	o-Méthoxyphényle	6,71	7,78	*	8	13,5
Thiényl-2	p-Méthoxyphényle	6,74	7,67	*	8	13

* Ne se distinguent pas du fond continu.

On pouvait, à priori, envisager les représentations suivantes des composés étudiés :



Le tableau ci-dessus montre qu'aucun signal correspondant à des protons méthyléniques n'est décelé : la forme iminothiocétonique (I) est donc à exclure.

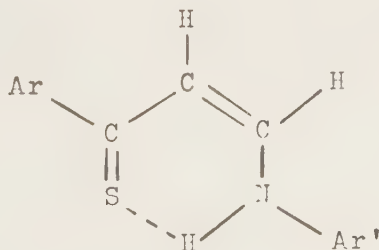
L'argument suivant permet d'écartier l'existence de la forme iminoènethiol en proportion notable. En plus des signaux relatifs aux groupements arylés Ar et Ar', on note trois groupes de signaux d'intensité 1 : deux doublets et un quartet. Ces signaux ne peuvent correspondre aux trois hydrogènes de la formule (III) : dans les ènethiols $\text{-C}=\text{CH-}$, le proton du groupe -SH se manifeste sous forme de singulet (2^6).

Par contre, toutes les informations recueillies concordent avec l'écriture aminoènethione (II) :

Le doublet du proton H_a est centré sur $6,7.10^{-6}$ environ, valeur proche de celle observée précédemment ($6,6.10^{-6}$) pour les alkylaminopropènethiones qui ne posent pas de problème de tautomérie. Le couplage observé, 8 Hz, est en faveur d'une configuration éthylénique cis.

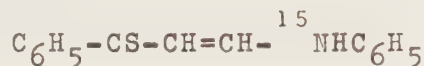
Le proton éthylénique H_b se manifeste sous forme de deux doublets vers $7,8.10^{-6}$. On décèle le couplage ci-dessus de 8 Hz et un couplage supplémentaire de 13 Hz en moyenne caractéristique d'une disposition s-trans des protons relativement à C-N.

Un autre doublet est centré sur $15,2.10^{-6}$ ($J = 13$ Hz) : la valeur de ce déplacement et ses faibles variations observées dans les solvants basiques ($\Delta\delta < 0,15$) concordent bien avec l'existence d'un proton d'amine chélaté :



Marquage à l'azote 15.

Les observations précédentes sont confirmées par le spectre de RMN de l'anilino-3 phényl-1 propène-2 thione-1 marquée à l'azote 15.



Dans l'hypothèse d'un échange rapide (II) $\rightleftharpoons$ (III), les constantes de couplage observées sont des moyennes pondérées des valeurs correspondant à (II) et (III).

On aurait ainsi :

$$J_{\text{obs}} = J(^{15}\text{N}-\text{H})_{\text{II}} \cdot f(\text{II}) + J(^{15}\text{N} \dots \text{H})_{\text{III}} \cdot f(\text{III})$$

et $J_{\text{obs}} = J(^{15}\text{N}-\text{H})_{\text{II}} \cdot f(\text{II})$

f = fraction molaire

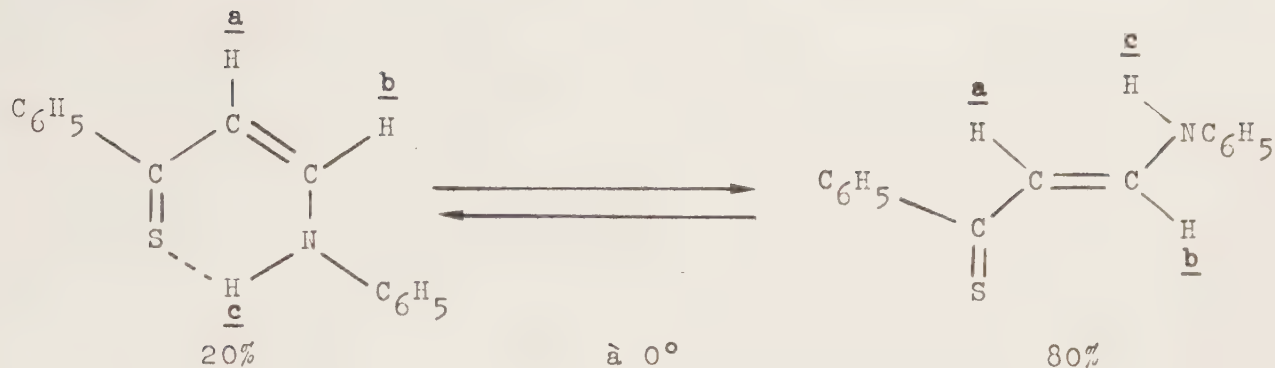
si l'on admet que les constantes de couplage à travers la liaison hydrogène sont négligeables. Nous avons observé un couplage de 87 Hz $\pm$ 0,3. Ce couplage s'élève à 91,5 Hz par rupture de la chélation (solvants basiques, voir plus loin). Pour l'aminopropénone correspondante, on observe un couplage de 91 Hz, peu perturbé, par rupture de la chélation : 91,2 Hz.

Il semble donc que la chélation $^{15}\text{N}-\text{H} \dots \text{X}$ ($\text{X}=\text{O}$ ou S) ait peu d'influence sur la valeur du couplage. L'écart observé 91,5-87 = 4,5 Hz semble indiquer que la forme (III) pourrait intervenir pour quelques %.

Notons que les variations de température (-20° à $+40^\circ$) et de solvant (CDCl_3 , $\text{Cl}_2\text{CH}-\text{CHCl}_2$, CH_3-CN) ne provoquent aucune modification sensible de $J(^{15}\text{N}-\text{H})$. On peut conclure de ces observations qu'il s'agit vraisemblablement d'un équilibre rapide entre les deux formes (II) et (III) fortement déplacé vers (II).

2.2 - Solvants basiques : équilibre cis-trans.

La dissolution de l'anilino-3 phényl-1 propène-2 thione-1 dans un solvant basique (H.M.P.T) fait apparaître une forme éthylénique trans à côté de la forme cis :



	δ_a	δ_b	J_{ab}	δ_c	J_{bc}
cis	6,80	masq	7,6	15,38	12,6
trans	masq	8,53	11,5	12,16	12,8

L'isomérisation cis-trans, sous l'influence des solvants basiques, se fait rapidement et l'on n'observe pas de variation des pourcentages en fonction du temps.

On constate que la constante de couplage HC-NH est toujours comprise entre 12 et 13 Hz ce qui indique la persistance de la disposition s-trans des protons b et c relativement à C-N dans la forme éthylénique trans. Le déplacement de l'hydrogène lié à l'azote ramené de 15,38 à 12,16.10⁻⁶ est bien caractéristique d'une rupture de chélation.

Une élévation de température réalisée sur la solution d'aminopropènethione, dans le H.M.P.T. se traduit par un déplacement de l'équilibre cis-trans en faveur de la forme cis : le pourcentage de forme trans de 80 % à 0° s'abaisse à 55-60 % vers 80°.

Il est probable que l'élévation de température perturbe les associations intermoléculaires NH---H.M.P.T. qui stabilisaient la forme trans : l'équilibre se déplace vers la forme cis (3).

Cette étude a été faite en collaboration avec le Laboratoire de Chimie Organique Physique. Nous en remercions vivement Madame FILLEUX-BLANCHARD et Monsieur G.J. MARTIN.

PARTIE EXPERIMENTALE

ENOLATES DE SODIUM DES ALDEHYDES β -CETONIQUES (ARYL-3 OXO-3 PROPANALS)

Sous reflux et agitation, on ajoute lentement à 250 cm³ d'éther sec contenant en suspension 6 g de sodium finement divisé un mélange de 0,27 mole d'arylméthylcétone et de 0,27 mole de formiate d'éthyle dissous au préalable dans 250 cm³ d'éther sec. L'addition dure 1 h. On poursuit l'agitation pendant encore 4 h. Le dérivé sodé de l'aldéhyde β -cétonique se présente sous l'aspect d'un précipité blanchâtre qui est essoré, lavé à l'éther sec, puis séché en étuve avec précaution.

AMINO-3 ARYL-1 PROPENONES-1 (1).

A 10 g du dérivé sodé précédent, en suspension dans 60 cm³ d'éthanol, on ajoute le chlorhydrate d'amine finement broyé, en quantité stoechiométrique. On observe la précipitation immédiate de cristaux jaune-clair (cas des amines aliphatiques) ou jaune d'or (cas des amines aromatiques). Après chauffage de 10 mn au bain-marie, on dilue le mélange réactionnel d'un égal volume d'eau. Après refroidissement de quelques heures, le précipité est essoré, abondamment lavé à l'eau, séché puis cristallisé dans l'éthanol ou l'éther de pétrole jusqu'à point de fusion constant.

Dans la préparation d'aminopropénones fondant assez bas nous avons rencontré des difficultés. La solution hydroalcoolique précédente ne laisse pas déposer de cristaux : seule une huile brune décante assez mal. Dans ce cas, nous avons chassé l'alcool et l'eau sous vide. Le résidu de la distillation est repris par de l'éther de pétrole ou du cyclohexane bouillants. Par concentration puis refroidissement, le solvant laisse déposer des cristaux bien formés.

PHENYL-1 p-TOLUIDINO-3 PROPENONE-1.

Obtenue par la méthode exposée plus haut cette aminopropénone fond de façon incertaine entre 120 et 150°. Un autre échantillon a donc été préparé par transamination : 1,5 g de phényl-1 pipéridino-3 propénone-1 et 3 g de p-toluidine en solution dans 30 cm³ d'éthanol sont chauffés au bain-marie, sous reflux, pendant 4 h. La solution précédente est ensuite diluée à l'eau, puis refroidie à - 18°. Le précipité jaune-clair est essoré puis cristallisé dans l'éthanol aqueux. Les cristaux obtenus fondant une première fois à 130-135°, se solidifient puis refondent à 157-160°. La littérature (6) indiquait F = 160-163°. Le rendement de la réaction de transamination est de 34,5 %.

<u>Analyse</u> :	C ₁₆ H ₁₅ NO	:	Calc. %	:	C	60,98	H	6,37
					Tr.	:	81,02	6,55

Les tableaux X et XI rassemblent les aminopropénones obtenues.

SULFURATION DES ALKYLAMINOPROPENONES PAR L'HYDROGENE SULFURE.

A 0°, on sature 100 cm³ d'éthanol par du gaz chlorhydrique sec. On dissout dans cette solution, 1,5 g d'aminopropénone et on y fait barboter de l'hydrogène sulfuré sec, en maintenant la température du solvant à 25°. Au bout de 15 h de dégagement gazeux, le mélange réactionnel est porté à ébullition. Tout en poursuivant le dégagement d'hydrogène sulfuré, on maintient cette ébullition pendant 2 h. La solution résultante, rouge-orangé, est versée sur de la glace, neutralisée par du bicarbonate de sodium, puis extraite au benzène. La solution benzénique, après lavage à l'eau, est séchée sur sulfate de sodium puis chromatographiée sur alumine désactivée par 5 % d'eau. Par élution au benzène, on recueille une première fraction jaune contenant du soufre. La colonne de chromatographie retient généralement énergiquement à sa partie supérieure une coloration rouge intense : on poursuit l'élution par un mélange à parties égales de benzène et d'éthanol. Après distillation du solvant, l'aminopropénethione est finalement purifiée par cristallisation fractionnée dans l'éthanol. Elle se présente sous la forme de cristaux rouge-vif.

SULFURATION DES ARYLAMINOPROPENONES PAR LE PENTASULFURE DE PHOSPHORE.

Mode opératoire A

A 1 g d'aminopropénone dissoute dans 12 cm³ de sulfure de carbone on ajoute 2 g de pentasulfure de phosphore. Le mélange est chauffé sous reflux et agitation pendant 2 h. Après avoir chassé le sulfure de carbone, on ajoute au mélange réactionnel pâteux, 50 cm³ d'une solution saturée de bicarbonate de sodium. L'aminopropènethione est ensuite extraite au benzène bouillant. Les extraits benzéniques après lavage à l'eau sont séchés puis chromatographiés sur alumine. L'élution se fait d'abord à l'éther de pétrole (40-55°) qui entraîne le soufre formé. On poursuit l'élution par de l'éther de pétrole (55-77°) : on recueille ainsi une solution rouge-franc. (Les aminopropènethiones dérivées des amines aromatiques sont nettement moins fixées par l'alumine que celles dérivées des amines aliphatiques). Finalement, on obtient après cristallisation dans l'éthanol, des cristaux rouge-vif d'aminopropènethione.

SULFURATION DES ALKYLAMINOPROPENONES PAR LE PENTASULFURE DE PHOSPHORE.

Mode opératoire B

La façon d'opérer ne diffère de la précédente (mode opératoire A) que par le procédé utilisé pour libérer l'aminopropènethione.

1 g d'aminopropénone en solution dans 12 cm³ de sulfure de carbone et 2 g de pentasulfure de phosphore sont chauffés sous reflux et agitation pendant 2 h. Le sulfure de carbone est chassé par distillation.

a) Mise en évidence de l'ion dithiolylium.

Le résidu pâteux est recouvert de 10 cm³ d'acide acétique et de 1 cm³ d'acide perchlorique à 70 % (d = 1,67). On chauffe progressivement au bain-marie pour achever la réaction et dissoudre le sel formé. On filtre à chaud sur verre fritté. Après refroidissement, on dilue le filtrat avec de l'acétate de n-butyle. Il précipite des cristaux de perchlorate d'aryl-3 dithiole-1,2 ylium qui sont purifiés par cristallisation dans le méthanol. Le rendement de la réaction peut atteindre 40 %.

b) Réactions avec les alkylamines.

Le résidu pâteux est repris par 50 cm³ d'une solution benzénique de l'amine (2 cm³) correspondant au reste

aminé de l'aminopropénone. L'extraction du résidu par le benzène est répétée plusieurs fois. Les extraits benzéniques, après lavage par une solution diluée d'acide chlorhydrique, puis par de l'eau, sont chromatographiés sur alumine. La purification est achevée par cristallisation dans l'éthanol.

Les aminopropènethiones obtenues sont rassemblées dans les tableaux XII, XIII et XIV.

TABLEAU X

ALKYLAMINOPROPENONES



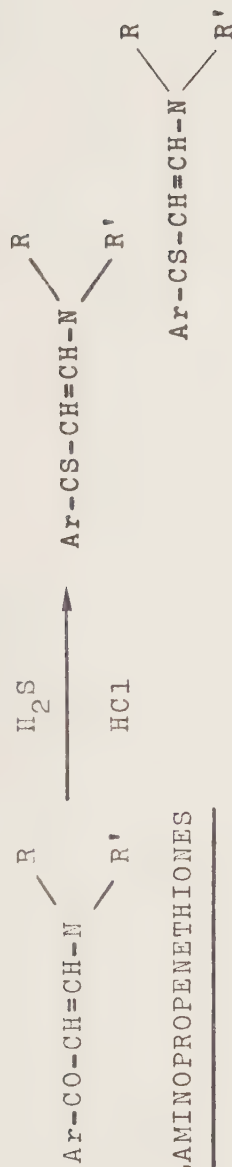
Ar	N $\begin{array}{l} \diagup \text{R} \\ \diagdown \text{R}' \end{array}$	F° C, Réf.	Rdt %	Analyse
Phényle	Diméthylamino	91 (4)	27	
Phényle	Diéthylamino	48-50 (5)	34	
Phényle	Pyrrolidino	116-118 (4)	61	
Phényle	Pipéridino	91-92 (1):80-81	54	C ₁₄ H ₁₇ NO : Calc. % : C 78,10 H 7,96 Tr. : 78,36 8,04
Phényle	Morpholino	91	67	C ₁₃ H ₁₅ NO ₂ : Calc. % : C 71,86 H 6,96 Tr. : 71,81 7,13
p-Bromophényle	Pipéridino	131-132	90	C ₁₄ H ₁₆ BrNO : Calc. % : C 57,15 H 5,48 Tr. : 57,11 5,74
p-Méthoxyphényle	Pipéridino	100 (7)	72	
Thiényle-2	Pyrrolidino	114-115	90	C ₁₁ H ₁₃ NOS : Calc. % : C 63,73 H 6,32 Tr. : 63,81 6,28
Thiényle-2	Pipéridino	129-132	77	C ₁₂ H ₁₅ NOS : Calc. % : C 65,12 H 6,83 Tr. : 64,91 7,00

ARYLAMINOPROPENONES



Ar	Ar'	F° C, Réf.	Rdt %	Analyse		
Phényle	Phényle	139-140 (6)	76			
Phényle	o-Méthoxyphényle	73-74	54	C ₁₆ H ₁₅ NO ₂	: Calc. % : Tr. :	C 75,87 H 5,96 6,24
Phényle	p-Méthoxyphényle	145-147	50	C ₁₆ H ₁₅ NO ₂	: Calc. % : Tr. :	C 75,87 H 5,96 6,18
Thiényle-2	Phényle	103-104 (8)	57	C ₁₃ H ₁₁ NOS	: Calc. % : Tr. :	C 68,09 H 4,83 4,97
Thiényle-2	p-Tolyle	138	54	C ₁₄ H ₁₃ NOS	: Calc. % : Tr. :	C 69,10 H 5,39 5,38
Thiényle-2	o-Méthoxyphényle	100-102	79	C ₁₄ H ₁₃ NO ₂ S	: Calc. % : Tr. :	C 64,83 H 5,05 5,16
Thiényle-2	p-Méthoxyphényle	127-130	79	C ₁₄ H ₁₃ NO ₂ S	: Calc. % : Tr. :	C 64,83 H 5,05 4,96

TABLEAU XII



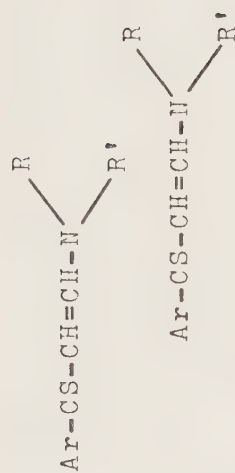
ALKYLAMINOPROPENETHIONES

Ar	N $\begin{array}{c} \text{R} \\ \diagup \\ \diagdown \\ \text{R}' \end{array}$	F° C, Réf.	Rdt %	Analyse
Phényle	Diméthylamino	116-117	traces	identifié par son spectre IR
Phényle	Diéthylamino	52	traces	identifié par son spectre IR
Phényle	Pyrrolidino	146-148 (24)	5	C ₁₃ H ₁₅ NS : Calc. % : C 71,84 H 6,96 Tr. : 71,85 6,98
Phényle	Pipéridino	127-129 (24)	11,5	C ₁₄ H ₁₇ NS : Calc. % : C 72,68 H 7,41 S 13,86 Tr. : 72,57 7,42 13,66
p-Bromophényle	Pipéridino	167-170 (24)	9,5	C ₁₄ H ₁₆ BrNS : Calc. % : C 54,19 H 5,20 S 10,34 Tr. : 54,17 5,14 10,39
p-Méthoxyphényle	Pipéridino	175 (24)	10	C ₁₅ H ₁₉ NOS : Calc. % : C 68,92 H 7,33 Tr. : 68,83 7,46
Thiényle-2	Pyrrolidino	165	3	C ₁₁ H ₁₃ NS ₂ : Calc. % : C 59,14 H 5,86 Tr. : 59,34 5,93
Thiényle-2	Pipéridino	140	9,5	C ₁₂ H ₁₅ NS ₂ : Calc. % : C 60,71 H 6,37 S 27,02 Tr. : 60,60 6,40 26,79



Ar	Ar'	F°C, Réf.	Pdt %	Analyse	
Phényle	p-Tolyle	139-141	7,5	C ₁₆ H ₁₅ NS : Calc. % : C 75,84 H 5,97 Tr. : 75,80 5,92	
Phényle	o-Méthoxyphényle	72-74	4	C ₁₆ H ₁₅ NOS : Calc. % : C 71,34 H 5,61 Tr. : 71,10 5,58	
Phényle	p-Méthoxyphényle	146-148 (2)	9	C ₁₆ H ₁₅ NOS : Calc. % : C 71,34 H 5,61 Tr. : 71,16 5,49	
Thiényle-2	Phényle	134	18	C ₁₃ H ₁₁ NS ₂ : Calc. % : C 63,63 H 4,52 Tr. : 63,41 4,50	
Thiényle-2	p-Tolyle	165-166	13	C ₁₄ H ₁₃ NS ₂ : Calc. % : C 64,82 H 5,05 Tr. : 64,11 5,06	
Thiényle-2	o-Méthoxyphényle	135-136	5,5	C ₁₄ H ₁₃ NOS ₂ : Calc. % : C 61,05 H 4,76 Tr. : 61,36 4,89	
Thiényle-2	p-Méthoxyphényle	163-165	11,5	C ₁₄ H ₁₃ NOS ₂ : Calc. % : C 61,05 H 4,76 Tr. : 61,26 4,80	

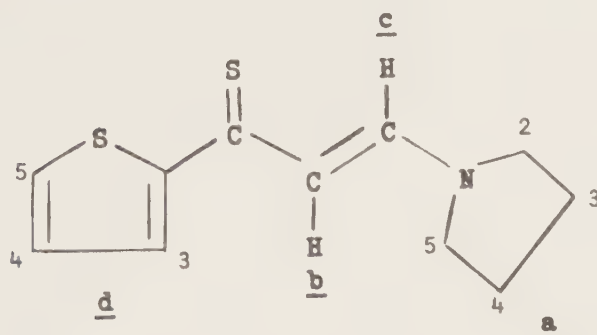
TABLEAU XIV



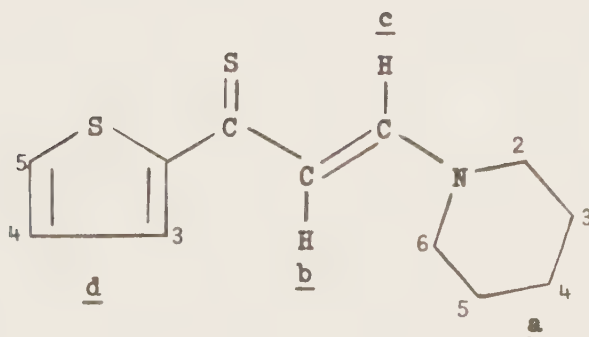
ALKYLAMINOPROPENETHIONES

Ar	N $\begin{smallmatrix} \text{R} \\ \diagdown \\ \text{N} \\ \diagup \\ \text{R}' \end{smallmatrix}$	F° C, Réf.	Rdt %	Analyse
Phényle	Diméthylamino	116-117	18	C ₁₁ H ₁₃ NS : Calc. % : C 69,06 H 6,85 Tr. : 69,12 6,87.
Phényle	Diéthylamino	52	2	C ₁₃ H ₁₇ NS : Calc. % : C 71,18 H 7,81 Tr. : 71,42 7,84
Phényle	Pyrrolidino	146-148 (24)	50	communiquée dans le tableau XII
Phényle	Pipéridino	127-129 (24)	56	"
p-Bromophényle	Pipéridino	167-170 (24)	54	"
p-Méthoxyphényle	Pipéridino	175 (24)	48	"
Thiényle-2	Pyrrolidino	163	52	"
Thiényle-2	Pipéridino	140	51	"

SPECTRES DE RMN DES AMINO-3 THIENYL-2':1 PROPENE-2 THIONES-1

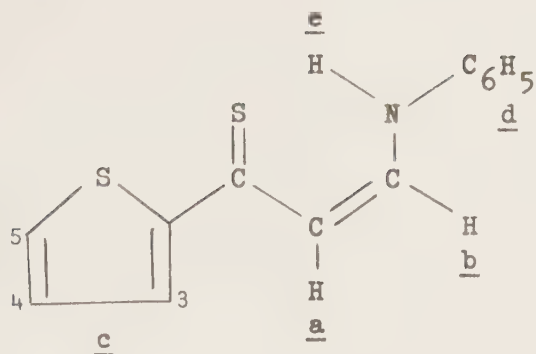


1,96	(s)	2 CH ₂ <u>a</u> -3,4	
3,38	(s)	2 CH ₂ <u>a</u> -2,5	
6,57	(d)	H <u>b</u>	} J = 11,5 Hz
8,52	(d)	H <u>c</u>	
7,06	(2d)	H <u>d</u> -4	J _{4,5} = 5 Hz
7,46	(2d)	H <u>d</u> -5	J _{3,5} = 1,25 Hz
7,61	(2d)	H <u>d</u> -3	J _{3,4} = 3,75 Hz

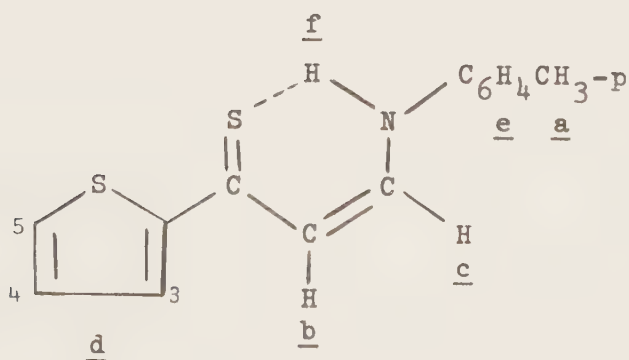


1,70	(s)	3 CH ₂ <u>a</u> -3,4,5	
3,49	(s)	2 CH ₂ <u>a</u> ,2,6	
6,73	(d)	H <u>b</u>	} J = 11,5 Hz
8,38	(d)	H <u>c</u>	
7,05	(2d)	H <u>d</u> -4	J _{4,5} = 5 Hz
7,46	(2d)	H <u>d</u> -5	J _{3,5} = 1,2 Hz
7,62	(2d)	H <u>d</u> -3	J _{3,4} = 3,7 Hz

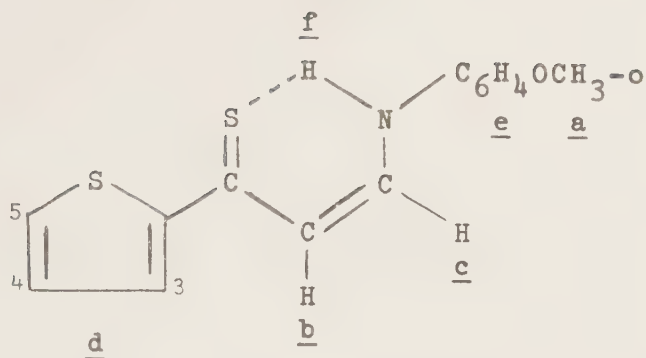
- 42 -



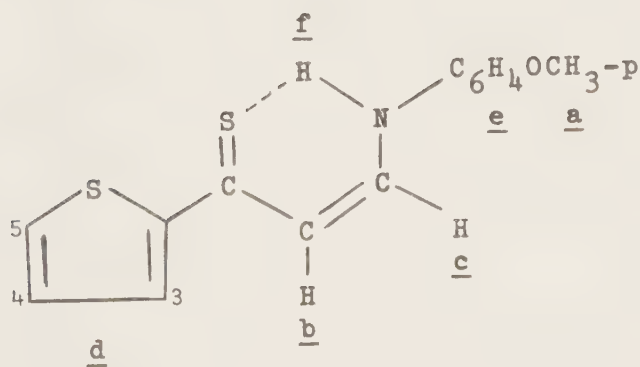
6,73	(d)	H <u>a</u>	$J_{\underline{a-b}} = 8 \text{ Hz}$
7,74	(2d)	H <u>b</u>	$J_{\underline{b-e}} = 13 \text{ Hz}$
7,06	(2d)	H <u>c-4</u>	$J_{4,5} = 5 \text{ Hz}$
7,32	(2d)	H <u>c-5</u>	$J_{3,5} = 1,3 \text{ Hz}$
7,60	(2d)	H <u>c-3</u>	$J_{3,4} = 3,7 \text{ Hz}$
7,18 à 7,35	(m)	5 H <u>d</u>	
14,8	(s.e)	H <u>e</u>	



2,32	(s)	CH ₃ <u>a</u>	
6,80	(d)	H <u>b</u>	$J_{\underline{b-c}} = 8 \text{ Hz}$
7,72	(2d)	H <u>c</u>	$J_{\underline{c-f}} = 13 \text{ Hz}$
7,04	(2d)	H <u>d-4</u>	$J_{4,5} = 5 \text{ Hz}$
7,50	(2d)	H <u>d-5</u>	
7,65	(2d)	H <u>d-3</u>	
7,04 à 7,26	(m)	4H <u>e</u>	
14,9	(s.e)	H <u>f</u>	



3,96	(s)	CH ₃ <u>a</u>	
6,71	(d)	H <u>b</u>	$J_{\underline{b}-\underline{c}} = 8 \text{ Hz}$
7,78	(2d)	H <u>c</u>	$J_{\underline{c}-\underline{f}} = 13,5 \text{ Hz}$
7,06	(2d)	H <u>d-4</u>	$J_{4,5} = 5 \text{ Hz}$
6,85 à 7,76	(m)	$\left\{ \begin{array}{l} 2\text{H } \underline{d-3,5} \\ 4\text{H } \underline{e} \end{array} \right.$	
*			



3,82	(s)	CH ₃ <u>a</u>	
6,74	(d)	H <u>b</u>	$J_{\underline{b}-\underline{c}} = 8 \text{ Hz}$
7,67	(2d)	H <u>c</u>	$J_{\underline{c}-\underline{f}} = 13 \text{ Hz}$
7,08	(m)	H <u>d-4</u>	
7,40 à 7,70	(m)	2H <u>d-3,5</u>	
6,92	(d) $\left\{ \right.$	4H <u>e</u>	$J = 9 \text{ Hz}$
7,79	(d) $\left. \right\}$		
*			

* f ne se distingue pas du fond continu .

BIBLIOGRAPHIE

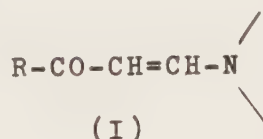
- (1) E. BENARY.
Ber., 1930, 63, 1573.
- (2) J. BIGNEBAT. H. QUINIOU et N. LOZAC'H.
Bull. Soc. chim., 1969, p. 127.
- (3) M.L. FILLEUX-BLANCHARD, H. DURAND, M.T. BERGEON,
F. CLESSE, H. QUINIOU et G.J. MARTIN.
J. Mol. Structure, 1969, 3, 351.
- (4) A. PASTEUR, H. RIVIERE et B. TCHOUBAR.
Bull. Soc. chim., 1965, p. 2328.
- (5) T. CUVIGNY et H. NORMANT.
Bull. Soc. chim., 1960, p. 515.
- (6) CLAISEN et FISCHER.
Ber., 20, 2192.
- (7) G.P. HAGER et J.S. HANKER.
J. amer. Pharm. Assoc., 1955, 44, 138.
- (8) A. VAITIEKUNAS, R.E. MILLER et F.F. NORD.
Chem. Abstr., 1952, p. 5578.
- (9) R. MAYER, G. HILLER, M. NITZSCHKE et J. JENTZSCH.
Angew. Chem., 1963, 75, 1011 ;
Angew. Chem. int. Edit., 1963, 2, 370 et références citées.
- (10) J. JENTZSCH, J. FABIAN et R. MAYER.
Chem. Ber., 1962, 95, 1764.
- (11) R. MAYER, J. MORGENSTERN et J. FABIAN.
Angew. Chem., 1964, 76, 157 ;
Angew. Chem., int. Edit., 1964, 3 (4), 277.

- (12) E. FROMM et E. BAUMANN.
Ber., 1889, 22, 1035.
- (13) E. CAMPAIGNE et B.E. EDWARDS.
J. Org. Chem., 1962, 27, 3760.
- (14) S. BLEISCH et R. MAYER.
Chem. Ber., 1967, 100, 93.
- (15) R. MAYER
Synthesis and properties of thiocarbonyl compounds, Organosulfur Chemistry, Matthijs J. Janssen éditeur, Interscience publishers, Wiley et Sons, New-York, Londres, Sydney.
- (16) M. DEMUYNCK et J. VIALLE.
Bull. Soc. chim., 1967, p. 1213.
- (17) T.L. CAIRNS, G.L. EVANS, A.W. LARCHAR et B.C. Mc KUSICK.
J. amer. chem. Soc., 1952, 74, 3982.
- (18) B. MAGNUSSON.
Acta chem. scand., 1962, 16, 1537.
- (19) B. MAGNUSSON.
Acta chem. scand., 1963, 17, 273.
- (20) C. DJERASSI et B. TURSCH.
J. Org. Chem., 1962, 27, 1041.
- (21) M. DEMUYNCK et J. VIALLE.
Bull. Soc. chim., 1962, p. 2126.
- (22) M.T. BERGEON.
Thèse 3e cycle, Nantes, 1969.
- (23) E. KLINGSBERG.
J. amer. chem. Soc., 1961, 83, 2934.
- (24) J. BIGNEBAT, H. QUINIOU et N. LOZAC'H.
Bull. Soc. chim., 1966, p. 1699.
- (25) J. SAUER et H. PRAHL.
Tetrahedron Letters, 1966, 25, 2863.
- (26) M. DEMUYNCK et J. VIALLE.
Bull. Soc. chim., 1967, p. 2748.

D E U X I E M E P A R T I E

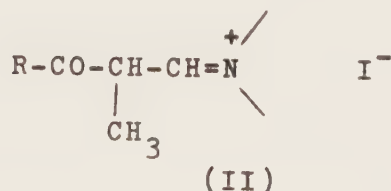
Méthylation des aminopropènethiones

KOCHETKOV (1) (2) a décrit l'alkylation des amino-propénones (I) du type :

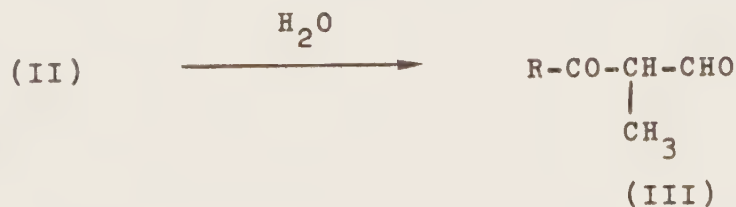


R : radical alkylé

Traitées par l'iodure de méthyle, les aminopropénones (I) conduisent aux iodures d'iminium (II)

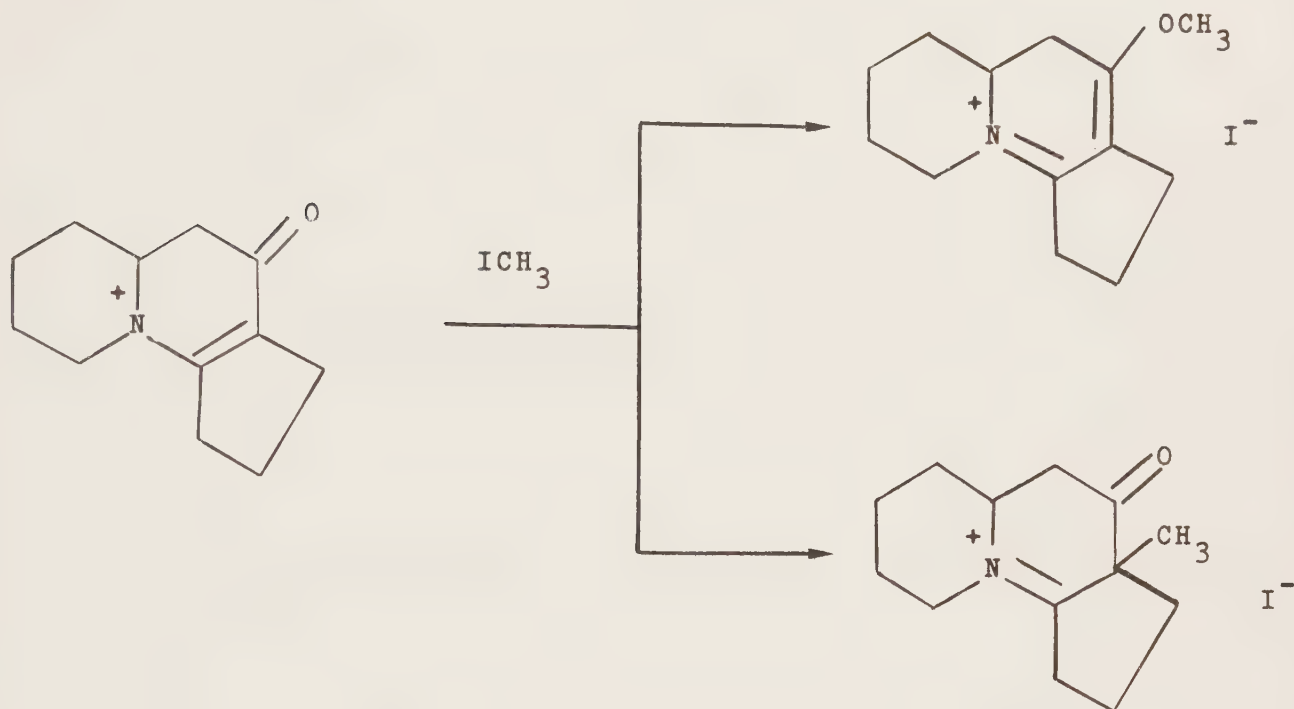


L'hydrolyse de (II) donne naissance à l'aldéhyde β -cétonique correspondant (III) :



L'identification de (III) permet de confirmer la structure de (II).

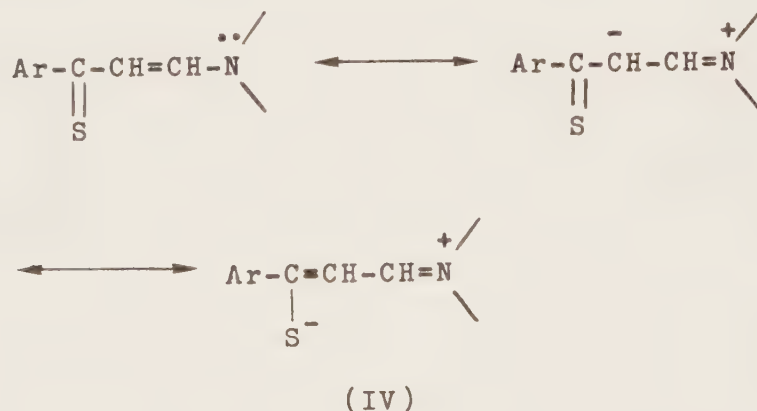
Dans l'exemple suivant, MEYERS et coll. (3) mentionnent une O et C-alkylation simultanée conduisant à un mélange de deux isomères :



CHAPITRE I

METHYLATION DES ALKYLAMINOPROPENETHIONES.

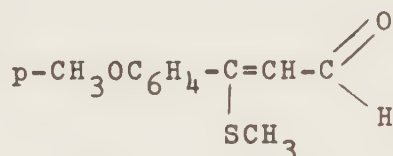
A priori, les alkylaminopropènethiones offriraient trois sites d'alkylation possibles : l'azote, le carbone en α du groupement thiocarbonyle et le soufre :



L'action d'iodure de méthyle, sans solvant, sur les composés (IV) conduit à des dérivés (V) correspondant à l'addition d'une mole d'iodure de méthyle.

Les spectres de RMN de (V) révèlent la présence d'un groupement $-\text{CH}_3$ sous forme de singulet et de l'enchaînement $\text{CH}-\text{CH}$ sous forme de deux doublets.

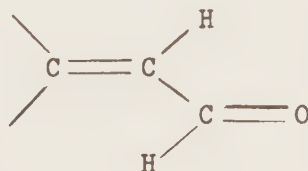
En IR le spectre de l'aldéhyde (VI) comporte une bande d'absorption à 1650 cm^{-1} (KBr) caractéristique d'un aldéhyde. Le spectre de RMN est par ailleurs en excellent accord avec la structure (VI) :



(VI)

2,40	(s)	:	3 H du méthylthio
3,84	(s)	:	3 H du méthoxy
6,02	(d)	:	{ H éthylénique J = 7,8 Hz
{ 6,95	(d)	:	{ 4 H aromatiques
{ 7,42	(d)	:	{ J = 8,7 Hz
9,38	(d)	:	{ H aldéhydique J = 7,8 Hz

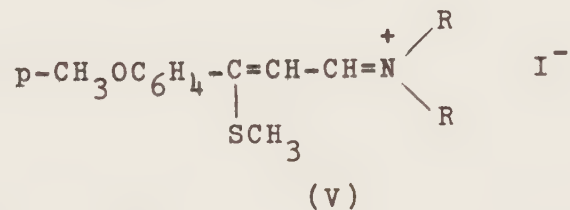
Le couplage entre le proton aldéhydique et le proton éthylénique étant de 7,8 Hz (⁴), on peut attribuer une conformation s-trans au système :



L'hydrolyse des iodures d'iminium du tableau I conduit également au p-méthoxyphényl-3 méthylthio-3 propénal (VI).

TABLEAU I

IODURES DE N-ALKYL p-METHOXYPHENYL-3 METHYLTHIO-3 PROPENE-2 IMINIUM-1.

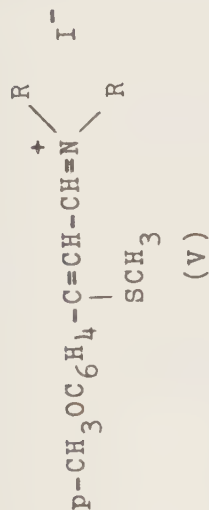


$\text{N} \begin{array}{l} \text{R} \\ \text{R} \end{array}$	F° C	Rdt %
Pyrrolidino	184-186	90
Pipéridino	181-183	96
Morpholino	169-171	93

Le tableau II rassemble les spectres de RMN des composés ci-dessus.

TABLEAU II

SPECTRES DE RMN DES IODURES DE N-ALKYL p-METHOXYPHENYL-3 METHYLTHIO-3 PROPENE-2 IMINIUM-1.

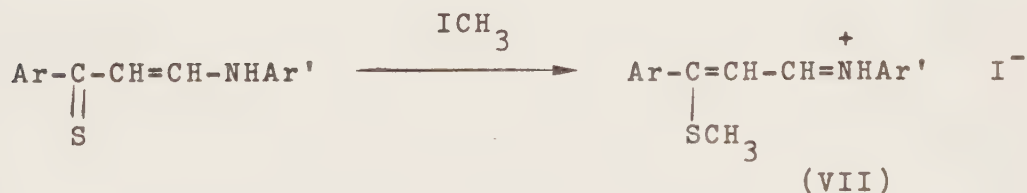


$\begin{array}{c} \text{R} \\ \diagdown \\ \text{N} \\ \diagup \\ \text{R} \end{array} =$	$\begin{array}{c} \text{R} \\ \diagdown \\ \text{N} \\ \diagup \\ \text{R} \end{array}$	$-\text{CH}_3$	$-\text{CH}_3\text{O}$	$-\text{C=CH-}$	$-\text{CH=N}$	$-\text{C}_6\text{H}_4-$
Pyrrolidino	$\begin{array}{c} 2,23 \\ (s) \end{array}$ $\begin{array}{c} 4\text{ H} \\ \text{CH}_2 \text{ en } \beta \text{ de N} \end{array}$ $\begin{array}{c} 4,16 \\ (s) \end{array}$ $\begin{array}{c} 4\text{ H} \\ \text{CH}_2 \text{ en } \alpha \text{ de N} \end{array}$	$\begin{array}{c} 2,79 \\ (s) \end{array}$	$\begin{array}{c} 3,90 \\ (s) \end{array}$	$\begin{array}{c} 6,43 \\ (d) \end{array}$ $J = 11,2 \text{ Hz}$	$\begin{array}{c} 7,92 \\ (d) \end{array}$ $J = 11,2 \text{ Hz}$	$\begin{array}{c} 7,07 \\ 7,70 \end{array}$ $(d) \quad (d)$ $J = 8,8 \text{ Hz}$
Pipéridino	$\begin{array}{c} 1,90 \\ (s) \end{array}$ $\begin{array}{c} 6\text{ H} \\ \text{CH}_2 \text{ en } \beta \text{ et } \gamma \text{ de N} \end{array}$ $\begin{array}{c} 4,25 \\ (s) \end{array}$ $\begin{array}{c} 4\text{ H} \\ \text{CH}_2 \text{ en } \alpha \text{ de N} \end{array}$	$\begin{array}{c} 2,88 \\ (s) \end{array}$	$\begin{array}{c} 3,90 \\ (s) \end{array}$	$\begin{array}{c} 6,72 \\ (d) \end{array}$ $J = 11,2 \text{ Hz}$	$\begin{array}{c} 7,75 \\ (d) \end{array}$ $J = 11,2 \text{ Hz}$	$\begin{array}{c} 7,04 \\ 7,57 \end{array}$ $(d) \quad (d)$ $J = 8,7 \text{ Hz}$
Morpholino	$\begin{array}{c} 4,00 \\ (s) \end{array}$ $\begin{array}{c} 4\text{ H} \\ \text{CH}_2 \text{ en } \alpha \text{ de O} \end{array}$ $\begin{array}{c} 4,35 \\ (s) \end{array}$ $\begin{array}{c} 4\text{ H} \\ \text{CH}_2 \text{ en } \alpha \text{ de N} \end{array}$	$\begin{array}{c} 2,89 \\ (s) \end{array}$	$\begin{array}{c} 3,87 \\ (s) \end{array}$	$\begin{array}{c} 6,76 \\ (d) \end{array}$ $J = 11,2 \text{ Hz}$	$\begin{array}{c} 7,83 \\ (d) \end{array}$ $J = 11,2 \text{ Hz}$	$\begin{array}{c} 7,06 \\ 7,62 \end{array}$ $(d) \quad (d)$ $J = 8,7 \text{ Hz}$

CHAPITRE II

METHYLATION DES ARYLAMINOPROPENETHIONES.

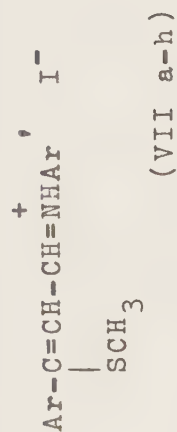
Comme précédemment, il semble bien que les iodures d'iminium isolés (VII) correspondent à une S-méthylation :



Les points de fusion et rendements des composés (VII) sont rassemblés dans le tableau III ; les spectres de RMN des mêmes composés figurent au tableau IV.

En solution dans le deutérochloroforme, les spectres de RMN de (VII) ne permettent pas de déceler les signaux correspondant à l'hydrogène lié à l'azote. Il résulte aussi vraisemblablement des échanges rapides entre groupements⁺NH une absence de couplage CH=NH. Le spectre de (VII) en est simplifié : l'enchaînement CH-CH se traduit par deux doublets (parfois fondus en un singulet) dont les centres apparents se situent entre 7,9 et 8,3.10⁻⁶ (J = 10,5 à 10,9 Hz).

IODURES DE N-ARYL ARYL-3 METHYLTHIO-3 PROPENE-2 IMINIUM-1.



Composés	Ar	Ar'	F° C	Rdt %
VII a	Phényle	p-Tolyle	209-212	98
VII b	Phényle	p-Méthoxyphényle	167-169	75
VII c	p-Bromophényle	p-Tolyle	207-209	77
VII d	p-Chlorophényle	p-Tolyle	194-195	100
VII e	p-Tolyle	p-Tolyle	178-179	89
VII f	p-Méthoxyphényle	Phényle	178-179	95
VII g	p-Méthoxyphényle	p-Tolyle	174-177	84
VII h	p-Méthoxyphényle	p-Méthoxyphényle	170-173	93

TABLEAU IV

SPECTRES DE RMN DES IODURES DE N-ARYL ARYL-3 METHYLTHIO-3 PROPENE-2 IMINIUM-1.

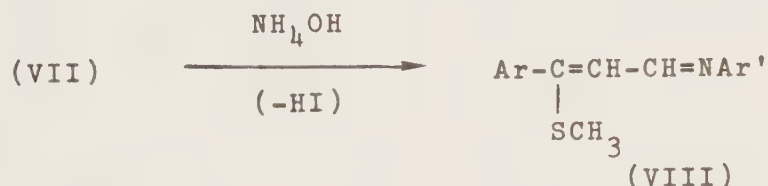


Ar = Ar' =	Substituants méthyle			=CH-CH=	Substituants aromatiques	
	-CH ₃ (Ar)	-CH ₃ (Ar')	-SCH ₃		-Ar	-Ar'
VII a C ₆ H ₅ p-CH ₃ C ₆ H ₄		2,38 (s)	2,82 (s)	8,16 (s)	7,60 (s)	7,22 et 7,50 (2d) J = 8,8 Hz
VII b C ₆ H ₅ p-CH ₃ OC ₆ H ₄		3,82 (s)	2,78 (s)	8,05 (s)	7,57 (s)	6,82 et 7,56 (2d) J = 9,1 Hz
VII c p-BrC ₆ H ₄ p-CH ₃ C ₆ H ₄		2,37 (s)	2,77 (s)	8,18 (s)	7,30 (s)	7,44 et 7,76 (2d) J = 8,6 Hz

VII	Ar = Ar' =	Substituants méthyle			=CH-CH=	Substituants aromatiques	
		-CH ₃ (Ar)	-CH ₃ (Ar')	-SCH ₃		-Ar*	-Ar'*
VII d	p-ClC ₆ H ₄ p-CH ₃ C ₆ H ₄		2,35 (s)	2,71 (s)	8,21 (2d) J = 10,9 Hz Δvréel = 8,8 Hz	7,62 (s)	7,22 et 7,55 (2d) J = 8,6 Hz
VII e	p-CH ₃ C ₆ H ₄ p-CH ₃ C ₆ H ₄	2,50 (s)	2,37 (s)	2,77 (s)	8,10 (2d) J = 10,7 Hz Δvréel = 8,72 Hz	7,45 (s)	7,20 et 7,52 (2d) J = 8,5 Hz
VII f	p-CH ₃ OC ₆ H ₄ C ₆ H ₅	3,91 (s)		2,72 (s)	8,11 (2d) J = 10,85 Hz Δvréel = 15,1 Hz	7,11 (d) J = 9,4 Hz 7,30 à 7,83 (d) masq.	7,30 à 7,83 (m)
VII g	p-CH ₃ OC ₆ H ₄ p-CH ₃ C ₆ H ₄	3,95 (s)	2,38 (s)	2,78 (s)	8,06 (2d) J = 10,6 Hz Δvréel = 10,6 Hz	7,19 et 7,53 (2d) J = 9,2 Hz	7,07 et 7,52 (2d) J = 8,6 Hz
VII h	p-CH ₃ OC ₆ H ₄ p-CH ₃ OC ₆ H ₄	3,93 (s)	3,82 (s)	2,72 (s)	8,03 (2d) J = 10,5 Hz Δvréel = 9,8 Hz	7,12 et 7,59 (2d) J = 9,2 Hz	6,92 et 7,53 (2d) J = 8,9 Hz

* Les positions indiquées sont les positions apparentes des doublets.

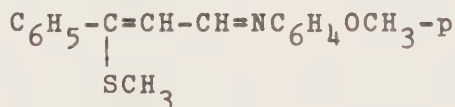
Nous avons éprouvé des difficultés à hydrolyser les iodures d'iminium (VII). Par action de l'ammoniaque sur ces sels d'iminium, il y a perte d'acide iodhydrique et libération de l'imine correspondante (VIII) :



Les points de fusion et rendements des imines sont rassemblés dans le tableau V.

A une exception près les spectres de RMN des imines sont difficiles à interpréter : ils semblent correspondre à des mélanges d'isomères.

Le spectre de la N-p-méthoxyphényl méthylthio-3 phényl-3 propène-2 imine-1 est donné ci-après

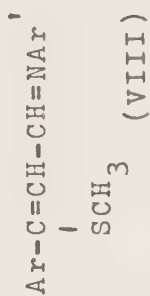


2,38	(s)	:	3 H du méthylthio
3,70	(s)	:	3 H du méthoxy
{ 6,36			{ 2 H =CH-CH=
{ 7,97	(2d)	:	{ J = 9,3 Hz
{ 6,74*			{ 4 H aromatiques
{ 6,97*	(2d)	:	{ de l'anisyle
7,35	(s)	:	5 H du phényle

* positions apparentes des doublets.

TABLEAU V

N-ARYL ARYL-3 METHYLTHIO-3 PROPENE-2 IMINES-1.



Ar	Ar'	F° C	Rdt %
Phényle	p-Méthoxyphényle	85	78
p-Méthoxyphényle	Phényle	93-95	55
p-Méthoxyphényle	p-Tolyle	huile	72
p-Méthoxyphényle	p-Méthoxyphényle	108-110	71

PARTIE EXPERIMENTALE

Les aminopropènethiones non décrites dans la première partie ont été préparées selon J. BIGNEBAT (6) (7).

REACTIONS DES AMINOPROPENETHIONES AVEC L'IODURE DE METHYLE.

1 g d'aminopropènethione en suspension dans 25 cm³ d'iodure de méthyle est abandonné à la température ordinaire. Après quelques heures de repos, le précipité se dissout, la solution rouge-vif devient progressivement orangée, tandis qu'apparaît un précipité jaunâtre. On laisse encore reposer 4 h et on ajoute 50 cm³ d'oxyde diéthylique au mélange réactionnel. Le précipité est essoré et cristallisé dans l'éthanol ou le méthanol ; cristaux jaunes ou orangés.

Les tableaux VI et VII rassemblent les iodures d'iminium obtenus.

p-METHOXYPHENYL-3 METHYLTHIO-3 PROPENAL (*)

1 g de p-méthoxyphényl-1 N-méthylamino (ou N,N-diméthylamino)-3 propènethione-1, en suspension dans 25 cm³ d'iodure de méthyle est abandonné 12 h à la température ordinaire. Le mélange réactionnel laisse déposer une huile brune qui est décantée, puis cristallisée dans l'éthanol aqueux.

* Cet aldéhyde a été obtenu également à partir des iodures de N-alkyliminium par hydrolyse acide. Les rendements sont de l'ordre de 50 %.

On obtient des cristaux blancs, en aiguilles, fondant à 87°C.

Rdt = 93% (à partir de la N-méthylaminopropènethione).

100% (à partir de la N,N-diméthylamino-propènethione).

Analyse

$C_{11}H_{12}O_2S$	: Calc. % :	C 63,43	H 5,81
	Tr. :	63,75	5,94

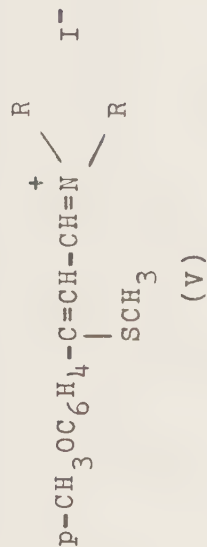
N-ARYL ARYL-3 METHYLTHIO-3 PROPENE-2 IMINES-1.

Les iodures de N-aryl aryl-3 méthylthio-3 propène-2 iminium-1 traités par une solution alcoolique d'ammoniaque fournissent les imines correspondantes. Elles sont purifiées par chromatographie sur alumine. Cristaux jaunes, solvants de cristallisation : cyclohexane, ou mélange d'éthanol et de cyclohexane pour les imines les moins solubles.

Les imines ainsi obtenues sont groupées dans le tableau VIII.

L'action de l'acide iodhydrique sur ces imines en solution dans l'éthanol redonne les sels d'iminium correspondants, avec des rendements quantitatifs.

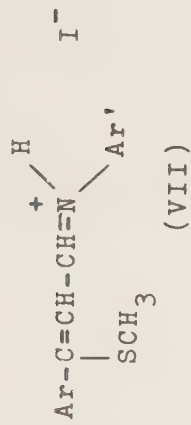
IODURES DE N-ALKYL p-METHOXYPHENYL-3 METHYLTHIO-3 PROPENE-2 IMINIUM-1.



$\text{N} \begin{array}{c} \text{R} \\ \diagup \quad \diagdown \\ \text{R} \end{array}$	F° C	Rdt %	Analyse
Pyrrolidino	184-186	90	$\text{C}_{15}\text{H}_{20}\text{INOS}$: Calc. % : C 46,27 H 5,18 Tr. : 46,32 5,00
Pipéridino	181-183	96	$\text{C}_{16}\text{H}_{22}\text{INOS}$: Calc. % : C 47,64 H 5,50 N 3,47 S 7,95 Tr. : 47,74 5,54 3,49 7,85
Morpholino	169-171	93	$\text{C}_{15}\text{H}_{20}\text{INO}_2\text{S}$: Calc. % : C 44,45 H 4,97 Tr. : 44,26 5,12

TABLEAU VII

IODURES DE N-ARYL ARYL-3 METHYLTHIO-3 PROPENE-2 IMINIUM-1



Ar	Ar'	F° C	Rdt %	Analyse
Phényle	p-Tolyle	209-212	98	C ₁₇ H ₁₈ INS : Calc. % : C 51,65 H 4,59 Tr. : 51,93 4,79
Phényle	p-Méthoxy-phényle	167-169	75	C ₁₇ H ₁₈ INOS : Calc. % : C 49,64 H 4,41 Tr. : 49,50 4,52
p-Bromo-phényle	p-Tolyle	207-209	77	C ₁₇ H ₁₇ BRINS : Calc. % : C 43,05 H 3,61 Tr. : 43,14 3,59
p-Chloro-phényle	p-Tolyle	194-195	100	C ₁₇ H ₁₇ CLINS : Calc. % : C 47,51 H 3,99 Tr. : 47,61 4,09
p-Tolyle	p-Tolyle	178-179	89	C ₁₈ H ₂₀ INS : Calc. % : C 52,81 H 4,93 Tr. : 52,83 5,12
p-Méthoxy-phényle	Phényle	178-179	95	C ₁₇ H ₁₈ INOS : Calc. % : C 49,64 H 4,41 Tr. : 49,48 4,74
p-Méthoxy-phényle	p-Tolyle	174-177	84	C ₁₈ H ₂₀ INOS : Calc. % : C 50,83 H 4,74 N 3,29 S 7,54 Tr. : 50,77 4,74 3,28 7,47
p-Méthoxy-phényle	p-Méthoxy-phényle	170-173	93	C ₁₈ H ₂₀ INO ₂ S : Calc. % : C 48,98 H 4,57 Tr. : 48,89 4,61

TABLEAU VIII

N-ARYL ARYL-3 METHYLTHIO-3 PROPENE-2 IMINES-1.



(VIII)

Ar	Ar'	F° C	Rdt %	Analyse
Phényle	p-Méthoxyphényle	85	78	C ₁₇ H ₁₇ NOS : Calc. % : C 72,05 H 6,05 Tr. : 71,82 5,94
p-Méthoxyphényle	Phényle	93-95	55	C ₁₇ H ₁₇ NOS : Calc. % : N 4,94 Tr. : 4,81
p-Méthoxyphényle	p-Tolyle	huile	72	n'a pas pu être cristallisée
p-Méthoxyphényle	p-Méthoxyphényle	108-110	71	C ₁₈ H ₁₉ NO ₂ S : Calc. % : C 68,98 H 6,11 Tr. : 68,77 5,95

BIBLIOGRAPHIE

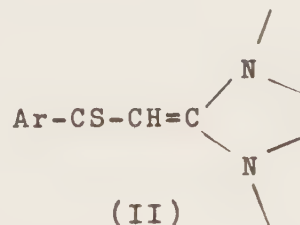
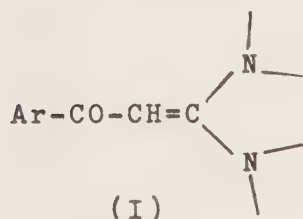
- (¹) N.K. KOCHETKOV.
Izvest. Akad. Nauk S.S.S.R., Otdel. Khim. Nauk, 1954, 47.
- (²) N.K. KOCHETKOV, M.G. IVANOVA et A.N. NESMEYANOV.
Izvest. Akad. Nauk S.S.S.R., Otdel. Khim. Nauk, 1956, 676.
- (³) A.I. MEYERS, A.H. REINE et R. GAULT.
Tetrahedron Lett., 1967, 41, 4049.
- (⁴) A. CHEVALLIER.
D.E.S., Nantes, 1967.
- (⁵) R.T. HOBGOOD, Jr et J.H. GOLDSTEIN.
J. Mol. Spectry, 1964, 12, 76.
- (⁶) J. BIGNEBAT, H. QUINIOU et N. LOZAC'H.
Bull. Soc. chim., 1966, p. 1699.
- (⁷) J. BIGNEBAT, H. QUINIOU et N. LOZAC'H.
Bull. Soc. chim., 1969, p. 127.

TROISIEME PARTIE

Réactions des dithioacides β -cétoniques
et de leurs dérivés diméthylés avec les
arylamines primaires.

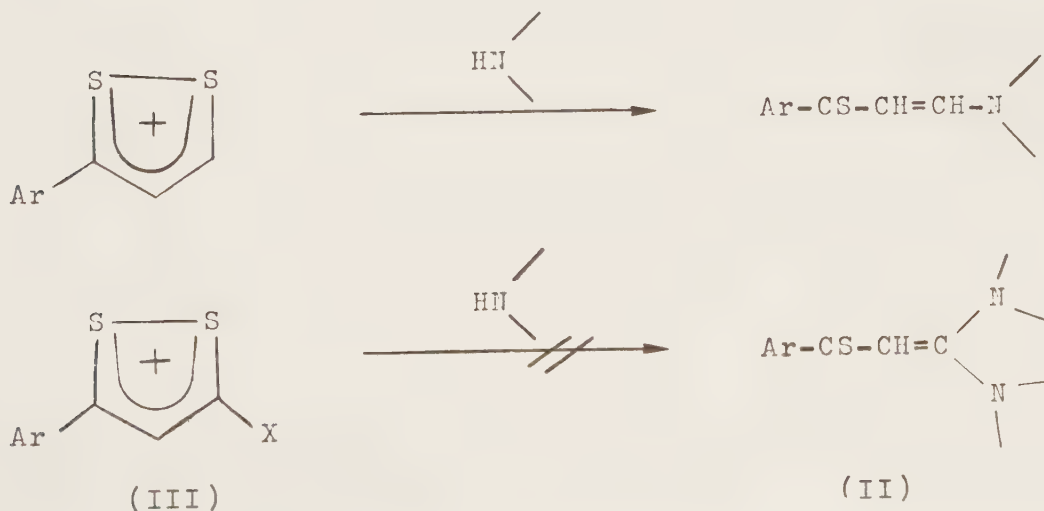
1 - INTRODUCTION.

A la suite des aminopropénones et aminopropènethiones décrites en première partie, nous souhaitons obtenir des diamino-3,3 aryl-1 propénones-1 (I) et les propènethiones correspondantes (II) :



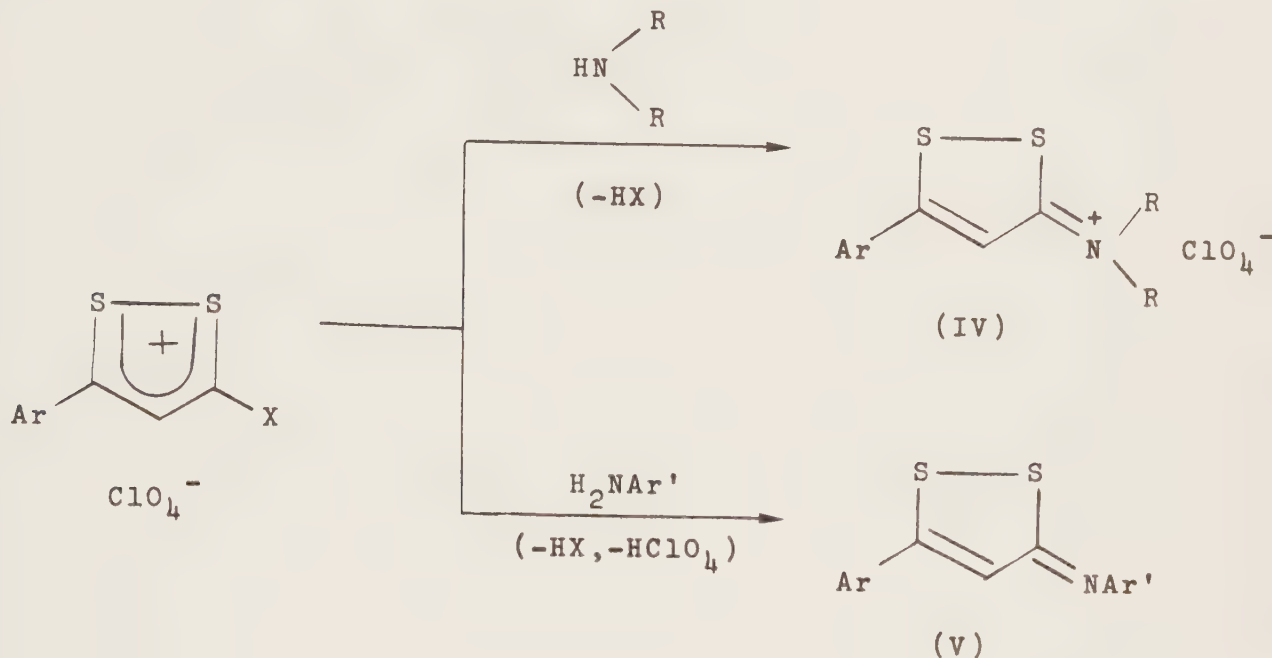
Ces composés n'étaient pas décrits* et posaient, entre autres, des problèmes structuraux intéressants.

Selon J. BIGNEBAT (1), on pouvait espérer obtenir les aminopropènethiones (II) par réaction d'amines sur des sels d'aryl-5 halogéno-3 dithiole-1,2 ylium (III) :

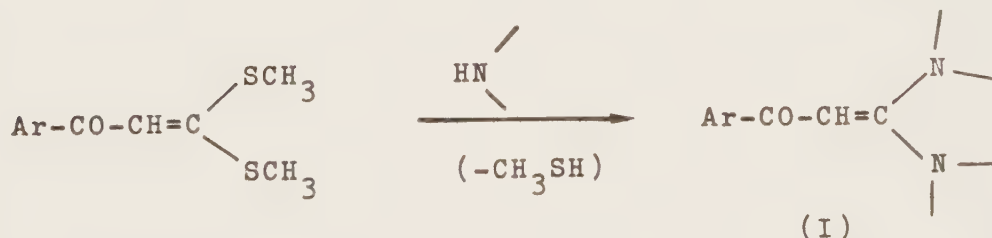


Depuis 1967, la préparation de $\text{C}_6\text{H}_5\text{-CO-CH=C} \begin{array}{l} \diagup \text{NHC}_6\text{H}_5 \\ \diagdown \text{NHC}_6\text{H}_5 \end{array}$ a été relatée.

En réalité, on ne peut obtenir la substitution nucléophile de l'halogène par l'amine. Au laboratoire, Y. N'GUESSAN ⁽²⁾ et A. BAUNE ⁽³⁾, ont montré que la réaction du sel (III) avec les amines secondaires conduit à des sels d'iminium stables (IV). Le sel (III), opposé à un excès d'amine primaire, fournit l'imine correspondante (V) :



Nous nous sommes alors adressée aux aryl-1 bis (méthylthio) -3,3 propène-2 ones-1 facilement accessibles :

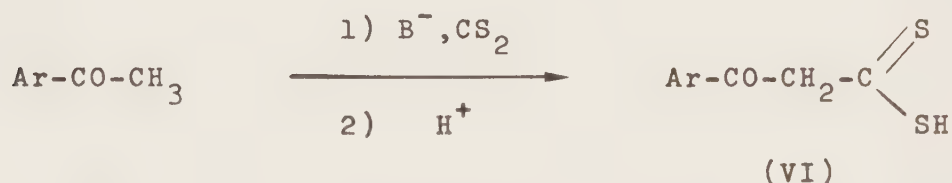


et avons tenté de convertir les diaminopropénones (I) en diaminopropénethiones (II) par l'intermédiaire de l'hydrogène sulfuré et du pentasulfure de phosphore.

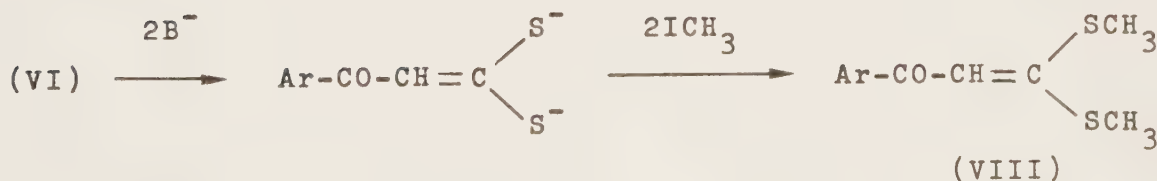
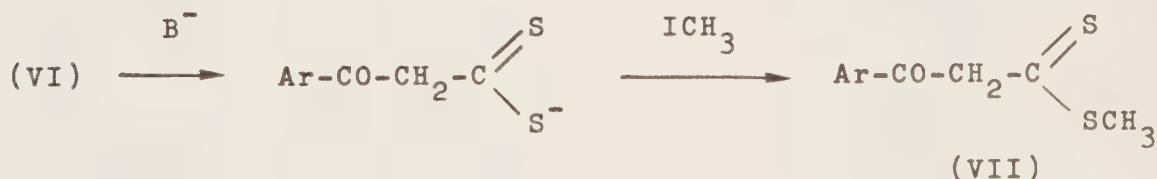
Finalement nous avons élargi notre étude aux réactions des dithioacides β -cétoniques et de leurs dérivés diméthylés avec les arylamines.

2 - RAPPELS BIBLIOGRAPHIQUES.

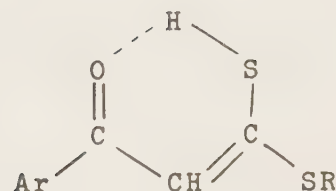
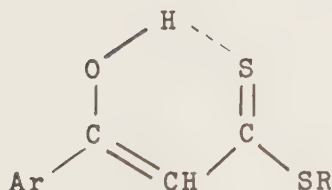
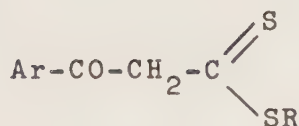
Les dithioacides β -cétoniques (VI) sont obtenus, selon THUILLIER et VIALLE (4), par condensation du sulfure de carbone sur des arylméthylcétones en présence de tertioamylate de sodium :



La monométhylation de (VI) fournit le dithioester β -cétonique correspondant (VII), la diméthylation de (VI) fournit une aryl-1 bis (méthylthio)-3,3 propène-2 one-1 (VIII) :

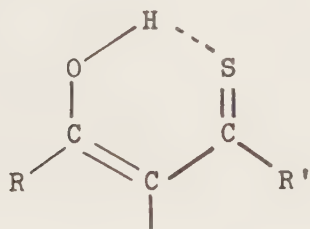


Les dithioacides β -cétoniques et leurs dérivés monométhylés sont susceptibles d'exister sous plusieurs formes tautomères, en particulier :

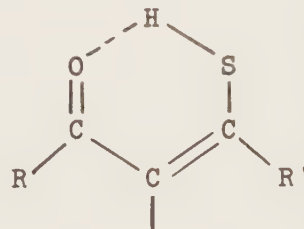


R=H ou CH₃

Dans le cas des β -thiocétocétones (IX) en solution dans le benzène ou le deutérochloroforme, KLOSE (5) semble avoir établi, par RMN qu'à la température ordinaire, le proton chélaté est sur l'oxygène. On observe le signal de ce proton vers $12-16.10^{-6}$. En élevant la température, commence



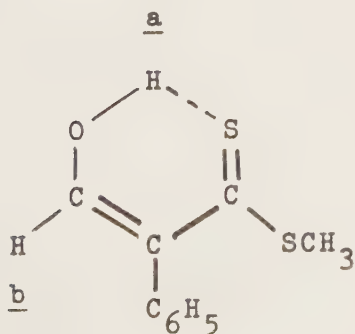
(IX)



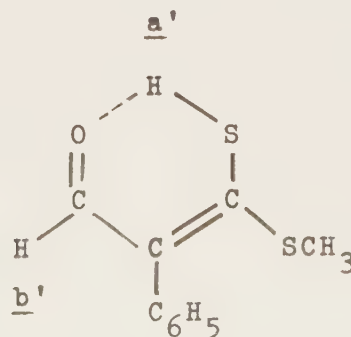
(X)

un processus d'échange avec une forme énethiolique (X) qui se manifeste par un élargissement du signal et son déplacement vers les champs forts.

En ce qui concerne les dithioacides β -cétoniques, SAQUET et THUILLIER (6) notent la présence du signal relatif au proton chélaté dans la même zone : 14 à $15,8.10^{-6}$. Le signal n'est pratiquement pas déplacé lorsque la température varie de -85 à $+100^\circ$. Le spectre du dithioacide β -cétonique (XI) est particulièrement révélateur : un couplage de $13,5$ Hz se manifeste entre les protons a et b ; la valeur de ce couplage



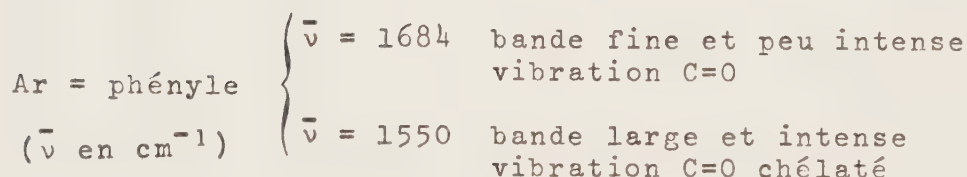
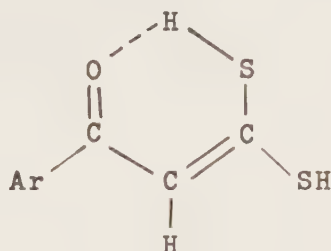
(XI)



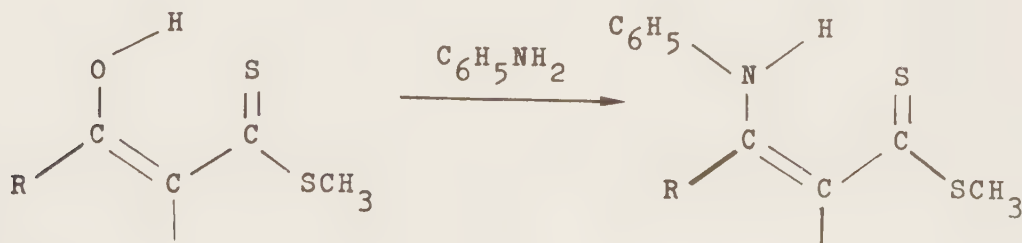
(XII)

reste constante entre - 85 et + 100°C. Seule la forme (XI) traduit l'importance de ce couplage. Pour l'autre forme (XII) le couplage a'-b', par l'intermédiaire de cinq liaisons, serait certainement plus faible.

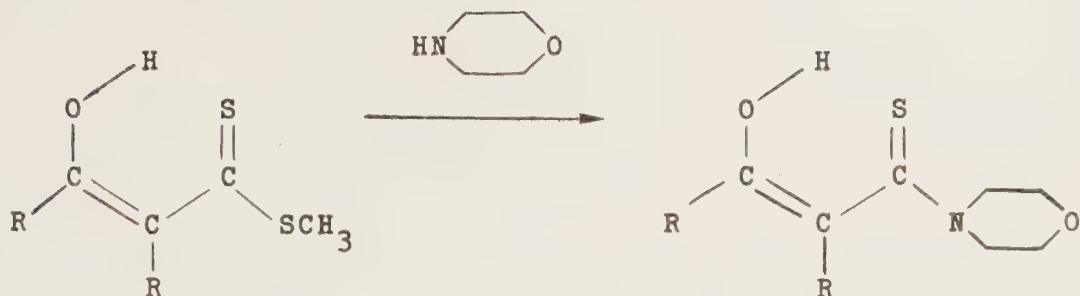
Notons qu'à l'état cristallin, la configuration des dithioacides β -cétoniques est peut-être différente de leur configuration en solution. Dans une étude infrarouge, entre 1800 et 625 cm^{-1} , portant sur deux composés (Ar = phényle et thiényl-2) dispersés dans du bromure de potassium, SAUMAGNE et ses collaborateurs (7) n'envisagent que la forme β -nethiol.



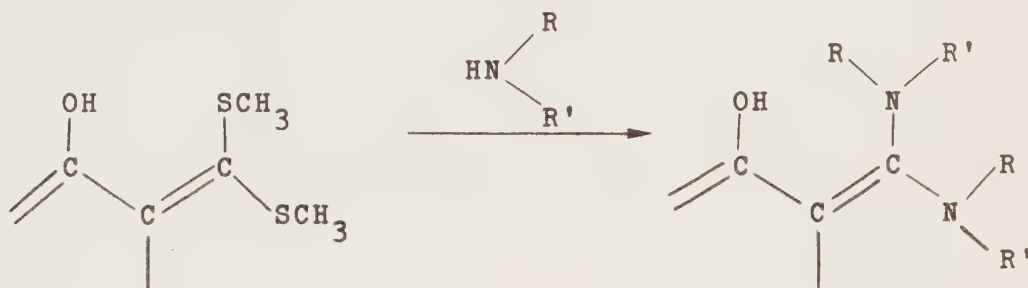
Nous n'avons pas relevé de références bibliographiques relatives aux réactions des dithioacides β -cétoniques avec les amines. Par contre, quelques réactions entre les dithioesters β -cétoniques, et les amines ont été décrites (8) (9) :



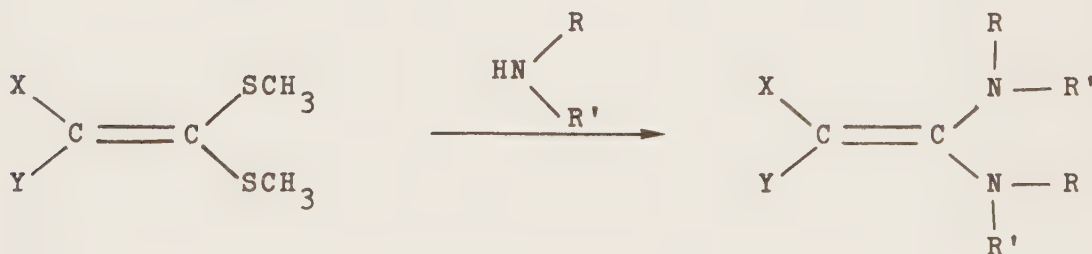
En opposant les mêmes dithioesters β -cétoniques aux amines secondaires, le groupement hydroxyle est conservé (10) :



Il ne semble pas que l'action des amines primaires sur les dérivés diméthylés des dithioacides β -cétoniques ait été relatée. Les amines secondaires opposées aux mêmes composés provoquent une substitution nucléophile des groupements méthylthio par des radicaux aminés (¹⁰)



On peut rapprocher de ces réactions, celles signalées par GOMPPER et TÖPFL (¹¹) :



Nous nous sommes plus particulièrement intéressée à l'étude originale des réactions entre les dithioacides β -cétoniques ou leurs dérivés diméthylés et les arylamines primaires.

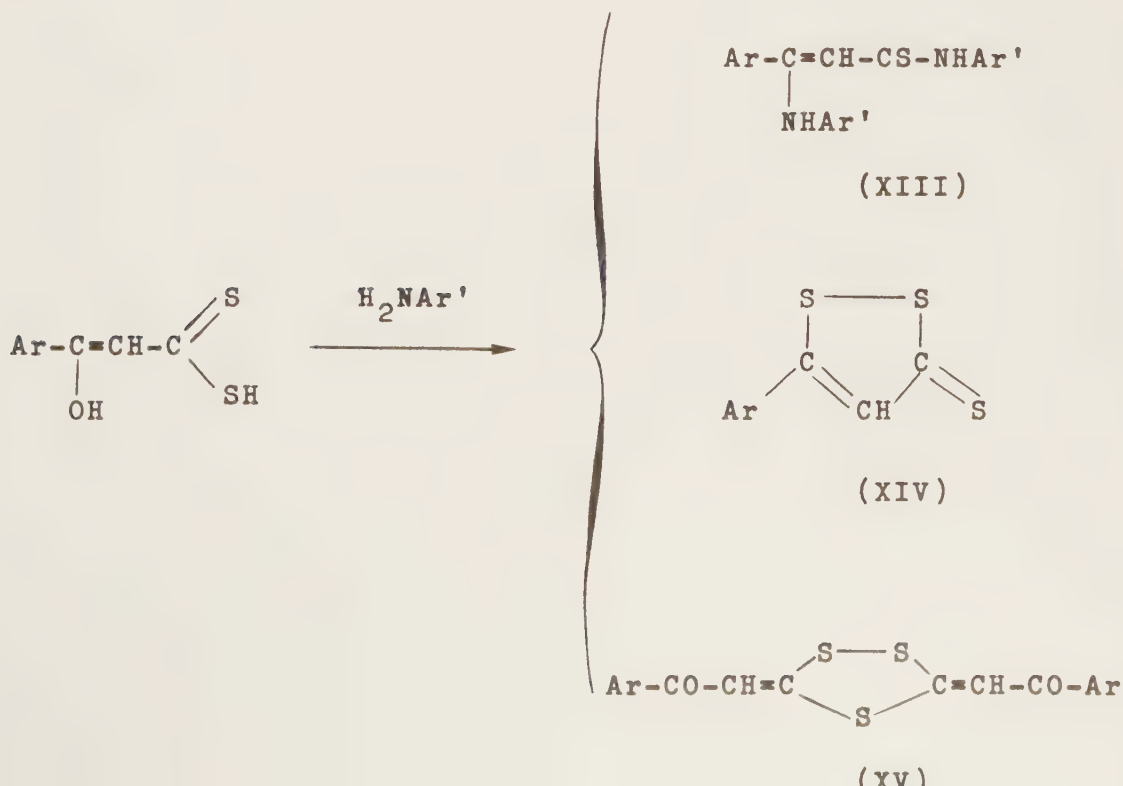
CHAPITRE I

REACTIONS DES DITHIOACIDES β -CETONIQUES : ACIDES ARYL-3 HYDROXY-3

PROPENE-2 DITHIOIQUES AVEC LES ARYLAMINES.

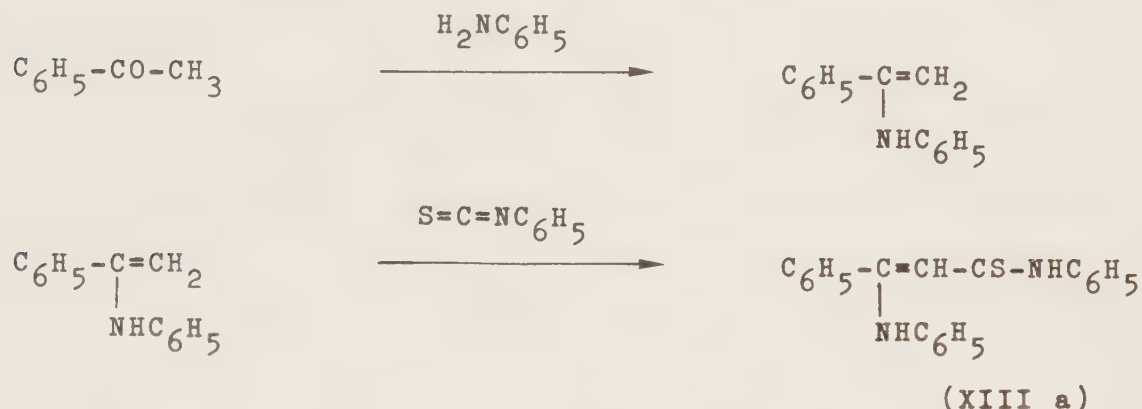
L'action d'une arylamine sur un acide aryl-3 hydroxy-3 propène-2 dithioïque, en solution éthanolique, fournit trois composés :

- une N-aryl aryl-3 arylamino-3 propène-2 thioamide (XIII).
- une aryl-5 dithiole-1,2 thione-3 (XIV).
- un bis(aroylméthylène)-3,5 trithiolanne-1,2,4 (XV).



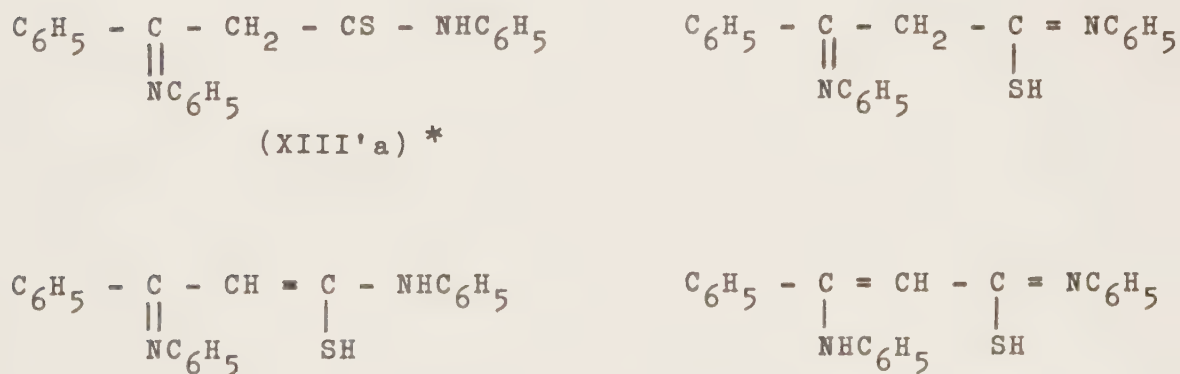
1 - N-aryl aryl-3 arylamino-3 propène-2 thioamides (XIII).

Le composé (XIII, Ar = Ar' = C₆H₅) décrit (¹²) a été reproduit par réaction entre le thioisocyanate de phényle et l'énamine obtenue en opposant l'aniline à l'acétophénone :



Il y a identité des spectres IR de la propène-thioamide ainsi obtenue et du composé (XIII a) à identifier.

On peut envisager pour (XIII a) d'autres structures tautomères, en particulier :



* (XIII'a) est la structure proposée par MOSZEW (¹²).

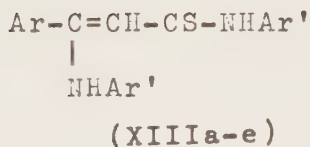
Chacune des formules précédentes offre elle-même plusieurs éventualités en raison des isoméries possibles autour des liaisons C=N et C=C.

Seule la représentation (XIII) est en bon accord avec les spectres IR et de RMN. Les spectres IR de (XIII) (KBr) ne comportent aucune bande d'absorption entre 1600 et 1700 cm^{-1} : il semble donc qu'on puisse écarter les structures comportant le motif imine C=N. Les spectres de RMN de (XIII) ne permettent pas, par ailleurs, de déceler la présence de protons appartenant à des groupements $-\text{CH}_2-$.

Les spectres de RMN (CDCl_3) des N-aryl aryl-3 arylamino-3 propène-2 thioamides, interprétés par comparaison avec les spectres d'aminopropènethiones et d'aminobutènethiones préparées au laboratoire (¹³), sont en bon accord avec les structures (XIII).

Le tableau I rassemble les composés préparés, le tableau II groupe leurs spectres de RMN.

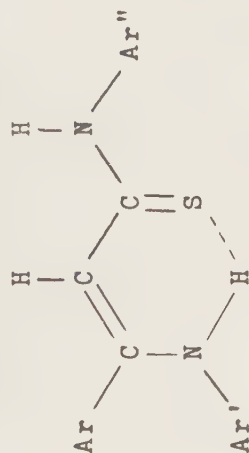
TABLEAU I



Composés	Ar	Ar'	F°C, Réf.	Rdt %
XIIIa	Phényle	Phényle	192 (12)	4
XIIIb	Phényle	p-Tolyle	208-209	7
XIIIc	Phényle	p-Méthoxyphényle	170-171	27
XIIId	p-Chlorophényle	Phényle	203-205	16
XIIIe	p-Tolyle	Phényle	188-190	3

TABLEAU II

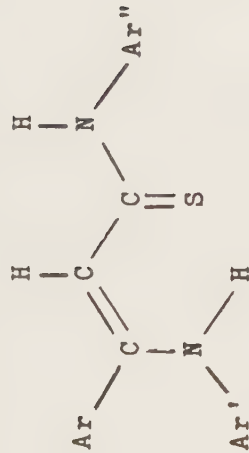
SPECTRES DE RMN DES N-ARYL ARYL-3 ARYLAMINO-3 PROPENE-2 THIOAMIDES.



(XIIIa-e)

Ar = Ar' = Ar'' =	-CH ₃ (Ar)	-CH ₃ (Ar')	-CH ₃ (Ar'')	-CH=CH-	N-H (libre)	N-H (chélaté)	Ar	Ar'	Ar''
XIII a C ₆ H ₅ C ₆ H ₅				5,62 (s)	8,05 (s)	13,43 (s)	7,32 (s)	6,66 à 7,50 (m)	7,25 (s)
XIII b C ₆ H ₅ p-CH ₃ C ₆ H ₄		2,20 (s)	2,32 (s)	5,58 (s)	8,00 (s)	13,3 (s)	7,32 (s)	6,64 et 6,93 (2d) J = 9 Hz	7,23 (s)
XIII c C ₆ H ₅ p-CH ₃ OC ₆ H ₄		3,73 (s) ou 3,82 (s)	3,82 (s) ou 3,73 (s)	5,50 (s)	7,94 (s)	13,3 (s)	7,25 (s)	6,89 et 7,29 (2d) J = 9 Hz	6,69 (s)

TABLEAU II (suite)

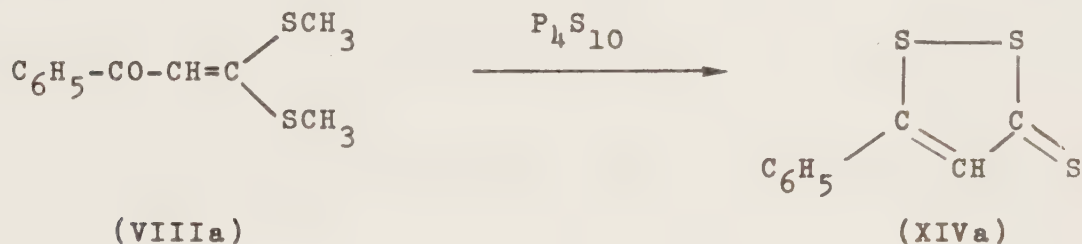


(XIII)

Ar = Ar' = Ar'' =	- CH ₃ (Ar)	- CH ₃ (Ar')	- CH ₃ (Ar'')	-CH=C<	>N-H (libre)	>N-H (chélaté)	Ar	Ar'	Ar''
XIII d p-ClC ₆ H ₄ C ₆ H ₅				5,58 (s)	8,15 (s)	13,4 (s)	7,24 (s)	6,66 à 7,66 (m)	7,40 (s)
XIII e p-CH ₃ C ₆ H ₄ C ₆ H ₅	3,30 (s)			5,65 (s)	8,02 (s)	13,36 (s)	7,12 (s)	6,66 à 7,63 (m)	7,37 (s)

2 - Aryl-5 dithiole-1,2 thiones-3 (XIV).

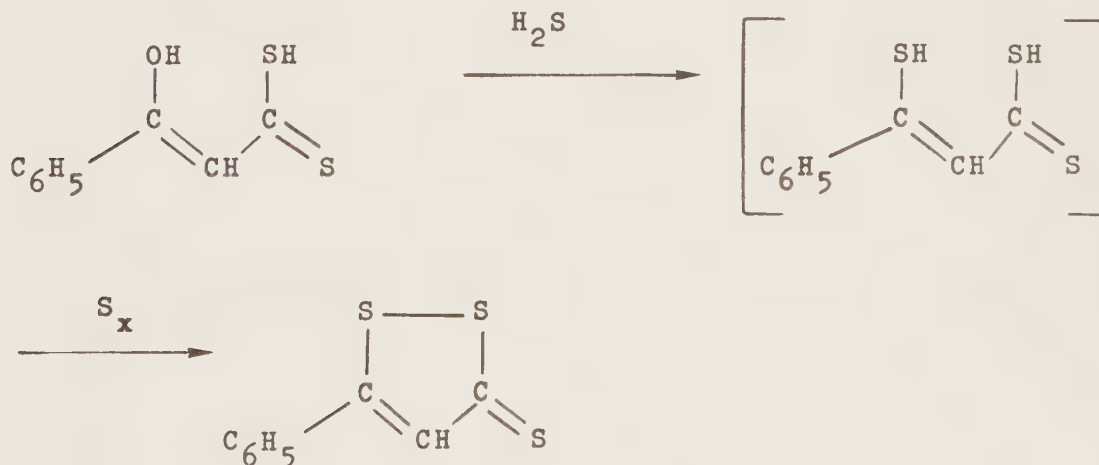
Le spectre IR de (XIVa, Ar = C₆H₅) est identique au spectre d'un échantillon authentique de phényl-5 dithiole-1,2 thione-3 obtenue selon un mode opératoire connu (4).



Nous avons isolé les composés suivants :

phényl-5 dithiole-1,2 thione-3 ;	F = 126°	(4)
p-tolyl-5 dithiole-1,2 thione-3 ;	F = 119-120°	(4)
p-chlorophényl-5 dithiole-1,2 thione-3 ;	F = 135°	(4)

Dans nos réactions, les rendements en dithiole-thione ne dépassent pas 2%. La dithiolethione provient vraisemblablement de l'action de l'hydrogène sulfuré et du soufre sur les dithioacides β-cétoniques.



La formation de la propènethioamide (XIII) est en effet accompagnée de dégagement d'hydrogène sulfuré. Par ailleurs, le simple chauffage des dithioacides β-cétoniques entraîne toujours leur décomposition partielle en hydrogène sulfuré et en soufre notamment.

3 - Bis(aroyleméthylène)-3,5 trithiolannes-1,2,4 (XV).

Les spectres de RMN des composés (XV) n'ont pu être enregistrés en raison de leur insolubilité. (XVa, Ar = C₆H₅) a été désulfuré par le nickel de Raney en solution éthanolique. Le liquide résultant a été soumis à une chromatographie en phase vapeur. Le pic principal a pu être attribué à la phényl-1 propanone-1, des vérifications ayant été effectuées par injection dans la colonne de chromatographie d'un échantillon authentique de la cétone précédente.

La structure de (XVa) a finalement été établie au moyen d'un mode de préparation décrit : oxydation de l'acide hydroxy-3 phényl-3 propène-2 dithioïque par l'acide sulfurique (¹⁴).



La réaction entre les dithioacides β-cétoniques et les amines étant effectuée sans précautions particulières, le trithiolanne provient vraisemblablement d'une simple oxydation à l'air du dithioacide β-cétonique.

Nous avons isolé :

- le bis(benzoylméthylène)-3,5 trithiolanne-1,2,4; F = 245-247°
- le bis(p-toluoylméthylène)-3,5 trithiolanne-1,2,4; F = 230-232°
- le bis(p-chlorobenzoylméthylène)-3,5 trithiolanne-1,2,4; F = 262-264°

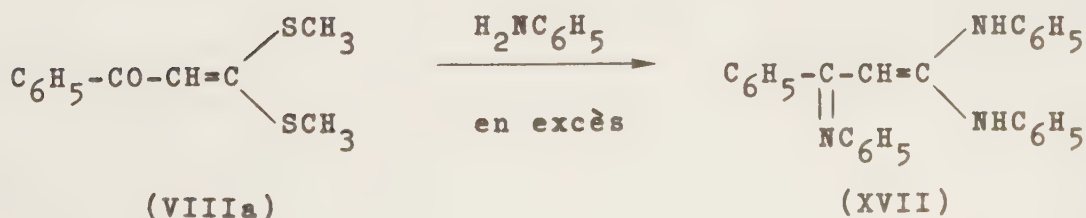
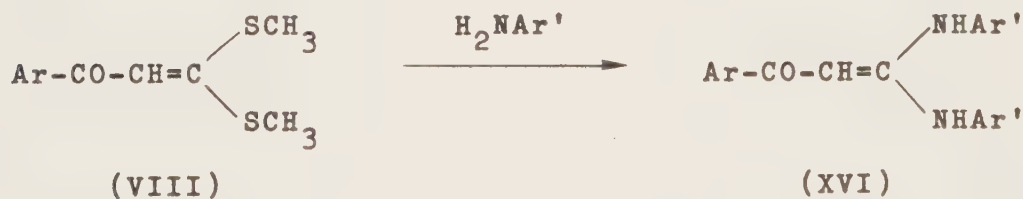
CHAPITRE II

REACTIONS DES ARYL-1 BIS(METHYLTHIO)-3,3 PROPENE-2 ONES-1 AVEC

LES ARYLAMINES.

En solution acétique, les arylamines réagissant sur les dérivés diméthylés des dithioacides β -cétoniques (VIII), fournissent des aryl-1 diarylamino-3,3 propène-2 ones-1 (XVI).

Par réaction entre la bis(méthylthio)-3,3 phényl-1 propène-2 one-1 (VIIIa) et l'aniline, nous avons aussi isolé de petites quantités de dianilino-1,1 phényl-3 phénylimino-3 propène-1 (XVII).

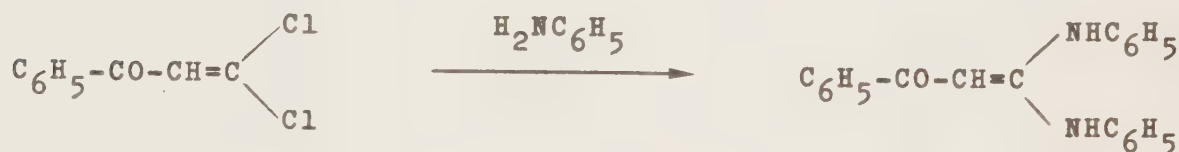


1 - Aryl-1 diarylamino-3,3 propène-2 ones-1 (XVI).

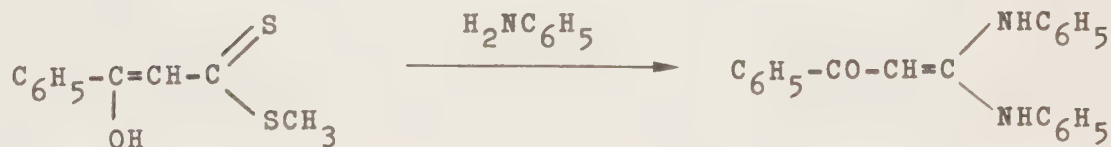
La première réaction ci-dessus correspond à la substitution nucléophile de deux groupements méthylthio par deux radicaux aminés.

La structure des composés (XVI) avait été déduite de leurs analyses élémentaires et de leurs spectres de RMN.

Peu après avoir réalisé ce travail, nous avons eu connaissance de deux publications : l'une de SOULEN et coll. (15), l'autre de SAQUET et THUILLIER (16). SOULEN décrit la préparation de la dianilino-3,3 phényl-1 propène-2 one-1 selon :



SAQUET et THUILLIER obtiennent le même composé selon :

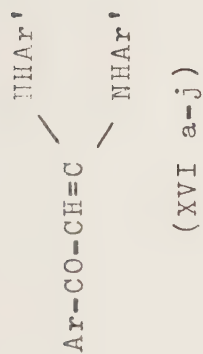


Les points de fusion mentionnés concordent avec celui que nous avons déterminé pour (XVIa)

Les composés (XVI) préparés sont rassemblés dans le tableau III. Le tableau IV groupe leurs spectres de RMN.

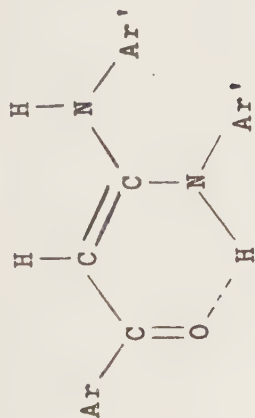
Les tentatives effectuées pour convertir les diarylaminopropénones en diarylaminopropènethiones, par l'intermédiaire de l'hydrogène sulfuré ou du pentasulfure de phosphore, ont échoué.

ARYL-1 DIARYLAMINO-3,3 PROPENYL-2 ONES-1



Composés	Ar	Ar'	F°C, Réf.	Rdt %
XVI a	Phényle	Phényle	128 (15) (16)	66
XVI f	Phényle	o-Tolyle	131-132	30
XVI g	Phényle	m-Tolyle	128	71
XVI b	Phényle	p-Tolyle	148-149	37
XVI c	Phényle	p-Méthoxyphényle	106-108	66
XVI h	p-Bromophényle	Phényle	167-169	50
XVI d	p-Chlorophényle	Phényle	187-188	46
XVI e	p-Tolyle	Phényle	155	58
XVI i	p-Méthoxyphényle	Phényle	163	53
XVI j	Thiényl-2	Phényle	116-117	39

SPECTRES DE RMN DES ARYL-1 DIARYLAMINO-3,3 PROPENE-2 ONES-1.

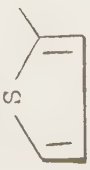


(XVIa-j)

Ar = Ar' =	-CH ₃ (Ar)	-CH ₃ (Ar')	-CH=C<	N-H (libre)	N-H (chélaté)	-Ar	-Ar'
XVI a C ₆ H ₅ C ₆ H ₅			5,65 (s)	6,60 (s)	13,40 (s.e)	6,90 à 7,60 (m) 3 H méta et para 7,60 à 7,96 (m) 2 H ortho	6,90 à 7,60 (m)
XVI f C ₆ H ₅ o-CH ₃ C ₆ H ₄		2,23 et 2,45 (2s)	5,25 (s)	5,93 (s)	13,33 (s.e)	7,03 à 7,58 (m) 3 H méta et para 7,58 à 7,97 (m) 2 H ortho	7,03 à 7,58 (m)

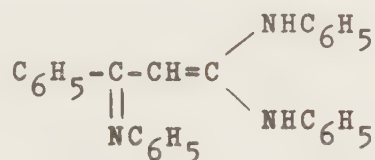
Ar = Ar' =	-CH ₃ (Ar)	-CH ₃ (Ar')	-CH=C<	 (libre)	 (chélaté)	-Ar	-Ar'
<u>XVI g</u> C ₆ H ₅ m-CH ₃ C ₆ H ₄		2,32 (s)	5,63 (s)	6,56 (s)	13,38 (s.e)	6,78 à 7,52 (m) 3 H méta et para 7,52 à 7,93 (m) 2 H ortho	6,78 à 7,52 (m)
<u>XVI b</u> C ₆ H ₅ p-CH ₃ C ₆ H ₄		2,48 (s)	5,56 (s)	6,34 (s)	13,30 (s.e)	7,02 à 7,55 (m) 3 H méta et para 7,55 à 7,92 (m) 2 H ortho	7,02 à 7,55 (m)
<u>XVI c</u> C ₆ H ₅ p-CH ₃ OC ₆ H ₄		3,79 (s)	5,40 (s)	6,18 (s)	13,22 (s.e)	6,63 à 7,57 (m) 3 H méta et para 7,57 à 7,98 (m) 2 H ortho	6,63 à 7,57 (m)
<u>XVI h</u> p-BrC ₆ H ₄ C ₆ H ₅			5,53 (s)	6,53 (s)	13,33 (s.e)	7,63 (d) 2 H ortho 6,97 à 7,93 (m) 2 H méta	6,97 à 7,93 (m)

TABLEAU IV (suite)

Ar = Ar' =	-CH ₃ (Ar)	-CH ₃ (Ar')	-CH=C<	<N-H (libre)	<N-H (chélaté)	-Ar	-Ar'
XVI d p-ClC ₆ H ₄ C ₆ H ₅			5,55 (s)	6,45 (s)	13,36 (s.e)	7,29 et 7,69 (2d) J = 8,8 Hz	7,33 (s)
XVI e p-CH ₃ C ₆ H ₄ C ₆ H ₅	2,32 (s)		5,63 (s)	6,50 (s)	13,43 (s.e)	7,13 et 7,66 (2d) J = 8,3 Hz	7,25 et 7,30 (2s)
XVI i p-CH ₃ OC ₆ H ₄ C ₆ H ₅	3,75 (s)		5,60 (s)	6,48 (s)	14,9 (s.e)	6,82 et 7,71 (2d) J = 9 Hz	7,06 à 7,49 (m)
XVI j  C ₆ H ₅			5,55 (s)	6,45 (s)	12,97 (s.e)	6,81 à 7,78 (m)	6,81 à 7,78 (m)

2 - Dianilino-1,1 phényl-3 phénylimino-3 propène-1 (XVII).

Le dianilino-1,1 phényl-3 phénylimino-3 propène-1 (XVII) comporte en IR (KBr), une bande d'absorption à $\bar{\nu} = 1636 \text{ cm}^{-1}$ attribuable à la vibration de valence C=N.



(XVII)

Le spectre de RMN de (XVII) comporte à $5,14 \cdot 10^{-6}$ un signal (s) correspondant à un hydrogène, attribuable au proton éthylénique. Une suite de multiplets, entre $6,52$ et $7,56 \cdot 10^{-6}$, correspond en intégration à vingt hydrogènes. Les protons liés aux deux atomes d'azote ne se distinguent pas nettement du bruit de fond et n'ont pu être localisés avec certitude.

PARTIE EXPERIMENTALE

ACIDES (ARYL-3 HYDROXY-3) PROPENE-2 DITHIOÏQUES (VI).

Ces acides ont été obtenus selon THUILLIER et VIALLE (4), en condensant le sulfure de carbone sur les aryl-méthylcétone en présence d'un agent basique, l'amylate tertiaire de sodium.

Acide (hydroxy-3 phényl-3) propène-2 dithioïque :
cristaux fondant à 63°C (4).

Acide (p-chlorophényl-3 hydroxy-3) propène-2 dithioïque :
cristaux jaunes fondant à 99-101°C (4).

Acide (hydroxy-3 p-tolyl-3) propène-2 dithioïque :
cristaux jaunes fondant à 84-85°C (4).

REACTIONS DES ACIDES (ARYL-3 HYDROXY-3) PROPENE-2 DITHIOÏQUES AVEC

LES ARYLAMINES.

A 200 cm³ d'éthanol, on ajoute 0,02 mole d'acide et 0,04 mole d'amine. Le mélange est maintenu en ébullition sous reflux pendant 5 h. Par refroidissement, on isole un précipité jaune-clair. Le précipité, cristallisé plusieurs fois dans le dioxanne, donne de fines aiguilles jaunes de trithiolanne (XV).

Le filtrat précédent est alors soumis à une distillation pour éliminer l'éthanol. Le résidu de la distillation, dissous dans du benzène, est chromatographié sur alumine neutre désactivée par 5 % d'eau. L'élution par un mélange

éther de pétrole-benzène fournit une solution jaune. De cette solution concentrée, on isole des cristaux orangés d'aryl-5 dithiole-1,2 thione-3 (XIV).

En poursuivant l'élution par du benzène, on recueille une solution orangée. Le benzène chassé, le résidu cristallise dans l'éthanol. On obtient des cristaux jaunes de propènethioamide (XIII).

Bis(aroylméthylène)-3,5 trithiolannes-1,2,4 (¹⁴).

Bis(benzoylméthylène)-3,5 trithiolanne-1,2,4 :
cristaux jaunes fondant à 245-247°C. Rdt = 8,5 %.

Bis(p-chlorobenzoylméthylène)-3,5 trithiolanne-1,2,4 :
cristaux jaunes fondant à 262-264°C. Rdt = 12,5 %.

Bis(p-toluoylméthylène)-3,5 trithiolanne-1,2,4 :
cristaux jaunes fondant à 230-232° C. Rdt = 18,5 %.

Aryl-5 dithiole-1,2 thiones-3 (⁴).

Phényl-5 dithiole-1,2 thione-3 :
cristaux orangés fondant à 126°C. Rdt = 2 %.

p-Chlorophényl-5 dithiole-1,2 thione-3 :
cristaux orangés fondant à 135°C. Rdt = 0,5 %.

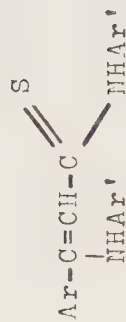
p-Tolyl-5 dithiole-1,2 thione-3 :
cristaux orangés fondant à 119-120°C. Rdt = 1,5 %.

N-Aryl aryl-3 arylamino-3 propène-2 thioamides.

Ces composés sont rassemblés dans le tableau V.

TABLEAU V

N-ARYL ARYL-3 ARYLAMINO-3 PROPENE-2 THIOAMIDES



(XIII a-e)

Composés	Ar	Ar'	F°C, Réf.	Rdt %	Analyse	
XIII a	Phényle	Phényle	192 (2)	4	C ₂₁ H ₁₈ N ₂ S : Calc. % : C 76,32 H 5,49 N 8,48 S 9,70 Tr. : 76,22 5,77 8,43 9,32	
XIII b	Phényle	p-Tolyle	203-209	7	C ₂₃ H ₂₂ N ₂ S : Calc. % : C 77,05 H 6,19 N 7,81 S 8,94 Tr. : 76,98 6,26 7,85 8,98	
XIII c	Phényle	p-Méthoxy-phényle	170-171	27	C ₂₃ H ₂₂ N ₂ O ₂ S : Calc. % : C 70,74 H 5,68 N 7,18 S 8,21 Tr. : 70,80 5,69 7,32 8,19	
XIII d	p-Chloro-phényle	Phényle	203-205	16	C ₂₁ H ₁₇ ClN ₂ S : Calc. % : C 69,12 H 4,70 N 7,68 Tr. : 69,20 4,78 7,65	
XIII e	p-Tolyle	Phényle	188-190	3	C ₂₂ H ₂₀ N ₂ S : Calc. % : C 76,71 H 5,85 Tr. : 76,78 5,94	

BIS(BENZOYLMETHYLENE)-3,5 TRITHIOLANNE-1,2,4 (XVa).

On utilise la méthode décrite par THUILLIER (14) : 2 g d'acide (hydroxy-3 phényl-3) propène-2 dithioïque sont dissous dans 50 cm³ d'acide sulfurique concentré. On laisse reposer 1 h, et on verse la solution sur de la glace. Il se forme un précipité jaune de trithiolanne qui est essoré, lavé à l'eau, puis à l'acétone.

On achève la purification par cristallisation dans le dioxanne : aiguilles jaune-clair fondant à 245-247°C. Rdt = 53 %.

<u>Analyse</u>	C ₁₈ H ₁₂ O ₂ S ₃	Calc. %	: C	60,64	H	3,39	S	26,98
		Tr.	:	60,67		3,35		26,77

DESULFURATION PAR LE NICKEL DE RANEY D'UN ECHANTILLON DE BIS(BENZOYLMETHYLENE)-3,5 TRITHIOLANNE-1,2,4.

Sous reflux et agitation, on chauffe pendant 18 h, 0,5 g de trithiolanne et 6 g de nickel de RANEY W2 en suspension dans 50 cm³ d'éthanol. Après refroidissement, on filtre le nickel et on chasse l'éthanol. Le résidu est soumis à une CPV.

PHENYL-5 DITHIOLE-1,2 THIONE-3 (XIVa).

Ce composé a été préparé selon THUILLIER et VIALLE (4). Cristaux orangés fondant à 126°C.

REACTION DU THIOISOCYANATE DE PHENYLE AVEC L'ANILINO-1 PHENYL-1 ETHYLENE (12).

L'anilino-1 phényl -1 éthylène est obtenu par action de l'aniline sur l'acétophénone en présence d'acide p-toluènesulfonique.

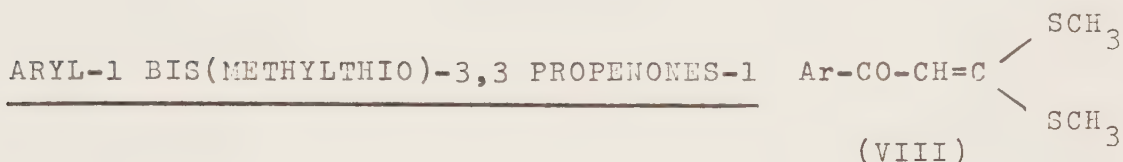
On chauffe sous reflux pendant 2 h un mélange

de 5 g d'anilino-1 phényl-1 éthylène et de 10 g de thioisocyanate de phényle dissous dans 10 cm³ de xylène. Par refroidissement, on isole un précipité jaune d'anilino-3 phényl-3 N-phényl propène-2 thioamide fondant à 192°C.

ARYL-1 BIS(METHYLTHIO)-3,3 PROPENONES-1.

Elles sont obtenues par méthylation complète des sels de sodium des acides (aryl-3 hydroxy-3) propène-2 dithioïques (VI) (4). Les composés préparés sont rassemblés dans le tableau VI.

TABLEAU VI



Ar	F°C, Réf.
Phényle	93 (4)
p-Bromophényle	106-107 (4)
p-Chlorophényle	109-110 (4)
p-Tolyle	104-105 (4)
p-Méthoxyphényle	100-101 (4)
Thiényl-2	95 (17)

REACTION DES ARYL-1 BIS(METHYLTHIO)-3,3 PROPENONES-1 AVEC LES ARYL-AMINES.

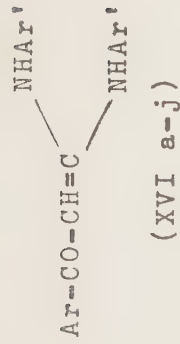
On chauffe sous reflux, pendant 1 h, 0,04 mole

d'aryl-1 bis(méthylthio)-3,3 propénone et 0,16 mole d'amine en solution dans 200 cm³ d'acide acétique. Après refroidissement, le mélange réactionnel est dilué par 1 l d'eau, puis extrait au benzène. La phase organique décantée est lavée à l'eau salée et séchée sur sulfate de sodium anhydre. Après élimination du solvant, le résidu est repris par de l'éthanol.* De la solution éthanolique, on isole des cristaux jaunes de diamino-3,3 propène-2 one-1 (XVI). Les composés préparés sont rassemblés dans le tableau VII.

* Lors de la réaction de l'aniline sur la bis(méthylthio)-3,3 phényl-1 propénone, on isole d'abord, avec un rendement très faible, le dianilino-1,1 phényl-3 phénylimino-3 propène-1. Après cristallisation dans l'éthanol, on obtient des cristaux blancs fondant à 220°C :

<u>Analyse</u>	C ₂₇ H ₂₃ N ₃	Calc. % :	C 83,26	H 5,95	N 10,79
		Tr. :	83,43	5,98	10,78

ARYL-1 DIARYLAMINO-3,3 PROPENE-2 ONES-1



Composés	Ar	Ar ¹	F°C, Réf.	Rdt %	Analyse
XVI a	Phényle	Phényle	128 (15) (16)	66	C ₂₁ H ₁₈ N ₂ O : Calc. % : C 80,22 H 5,77 N 8,91 Tr. : 80,73 5,83 9,07
XVI f	Phényle	o-Tolyle	131-132	30	C ₂₃ H ₂₂ N ₂ O : Calc. % : C 80,67 H 6,47 N 8,18 Tr. : 80,52 6,65 8,21
XVI g	Phényle	m-Tolyle	128	71	C ₂₃ H ₂₂ N ₂ O : Calc. % : C 80,67 H 6,47 Tr. : 80,53 6,48
XVI b	Phényle	p-Tolyle	148-149	37	C ₂₃ H ₂₂ N ₂ O : Calc. % : C 80,67 H 6,47 N 8,18 Tr. : 80,80 6,61 8,42
XVI c	Phényle	p-Méthoxy-phényle	106-108	66	C ₂₃ H ₂₂ N ₂ O ₃ : Calc. % : C 73,77 H 5,92 N 7,48 Tr. : 73,90 5,98 7,56
XVI h	p-Bromo-phényle	Phényle	167-169	50	C ₂₁ H ₁₇ BrN ₂ O : Calc. % : C 64,13 H 4,36 Tr. : 64,20 4,37
XVI d	p-Chloro-phényle	Phényle	187-188	46	C ₂₁ H ₁₇ ClN ₂ O : Calc. % : C 72,30 H 4,91 N 8,03 Tr. : 72,56 4,90 8,27
XVI e	p-Tolyle	Phényle	155	58	C ₂₂ H ₂₀ N ₂ O : Calc. % : C 80,46 H 6,14 Tr. : 80,58 6,32
XVI i	p-Méthoxy-phényle	Phényle	163	53	C ₂₂ H ₂₀ N ₂ O ₂ : Calc. % : C 76,72 H 5,85 N 8,13 Tr. : 77,10 6,00 8,17
XVI j	Thiényl-2	Phényle	116-117	39	C ₁₉ H ₁₆ N ₂ O ₂ S : Calc. % : C 71,22 H 5,03 Tr. : 71,29 4,88

BIBLIOGRAPHIE

- (¹) J. BIGNEBAT, H. QUINIOU et N. LOZAC'H.
Bull. Soc. chim., 1966, p. 1699.
- (²) Y. N'GUESSAN.
Communication personnelle.
- (³) A. BAUNE.
D.E.A. Nantes, 1969.
- (⁴) A. THUILLIER et J. VIALLE.
Bull. Soc. chim., 1959, p. 1398 ; 1962, p. 2182, 2187,
2194.
- (⁵) G. KLOSE, Ph. THOMAS, E. UHLEMANN et J. MÄRKI.
Tetrahedron, 1966, 22, 2695.
- (⁶) M. SAQUET et A. THUILLIER.
Bull. Soc. chim., 1967, p. 2841.
- (⁷) P. SAUMAGNE, P. DORVAL et J.J. PERON.
C.R. Acad. Sci., 244, C, p. 27.
- (⁸) A. MAYER et H. HARTMANN.
Chem. Ber., 1964, 97, 1886.
- (⁹) C. PAULMIER, Y. MOLLIER et N. LOZAC'H.
Bull. Soc. chim., 1965, p. 2463.
- (¹⁰) M. SAQUET.
Thèse Caen, 1965.
- (¹¹) R. GOMPPER et W. TÖPFL.
Chem. Ber., 1962, 2681.
- (¹²) J. MOSZEW, A. INASINSKI, K. KUBIEZEK et J. ZAWRZYKRAJ.
Roczniki Chem., 34, 1960, p. 1169.

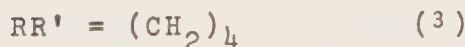
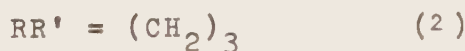
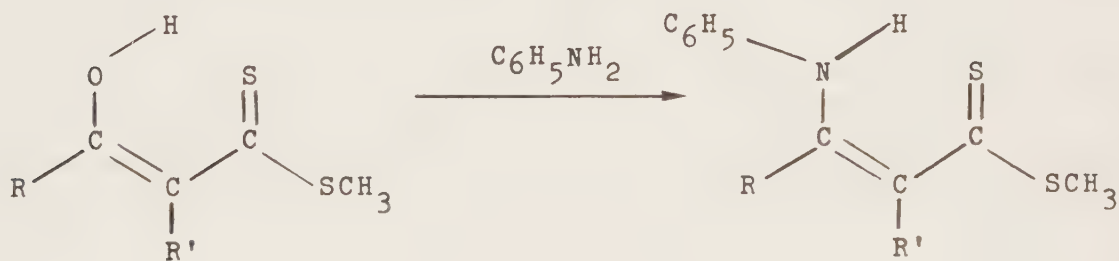
- (¹³) G. DUGUAY, H. QUINIOU et N. LOZAC'H.
Bull. Soc. chim., 1967, p. 4485 ; thèse Nantes, 1970.
- (¹⁴) A. THUILLIER.
Thèse Caen, 1961.
- (¹⁵) R.L. SOULEN, D.G. KUNDIGER, S. SEARLES et R.A. SANCHEZ.
J. Org. Chem. 1967, 32, 2661.
- (¹⁶) M. SAQUET et A. THUILLIER.
C.R. Acad. Sci., 266, C, p. 290.
- (¹⁷) A. PFISTER.
Thèse 3e cycle, Caen, 1960.

Q U A T R I E M E P A R T I E

Réactions des aroyldithioacétates de méthyle sur les
sels de dithiole-1,2 ylium diversement substitués.

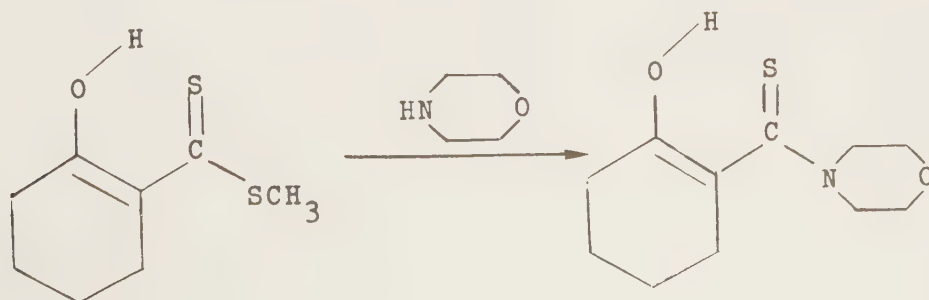
Acyl-3 thio-1 pyrannethiones-2.

Nous venons de décrire l'action des arylamines sur les dithioacides β -cétoniques et leurs dérivés diméthylés. Ainsi que nous l'avons mentionné, quelques publications, traitant de l'action des amines sur les dérivés monométhylés, font état de résultats complexes. Les composés isolés correspondent à une ou deux substitutions nucléophiles des groupes -OH, -SH, -SCH₃ :

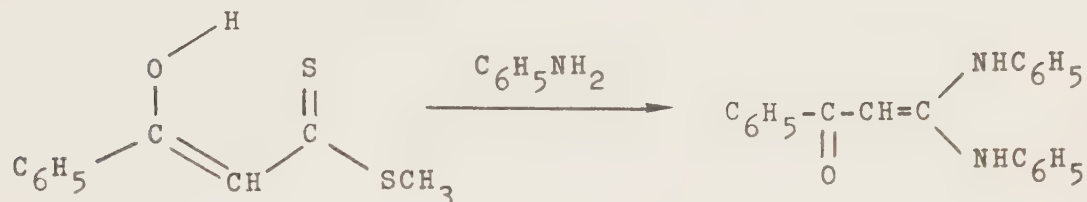


Les réactions sont effectuées en utilisant comme solvant soit l'acide acétique (2) (3), soit l'éthanol (1).

La réaction suivante est aussi conduite dans l'acide acétique (3) :



Lorsque R est un groupement arylé, la réaction se traduit par une double substitution avec conservation du groupement carbonyle (4).



Ce dernier résultat est identique à celui que nous a fourni le dérivé diméthylé du même dithioacide (troisième partie).

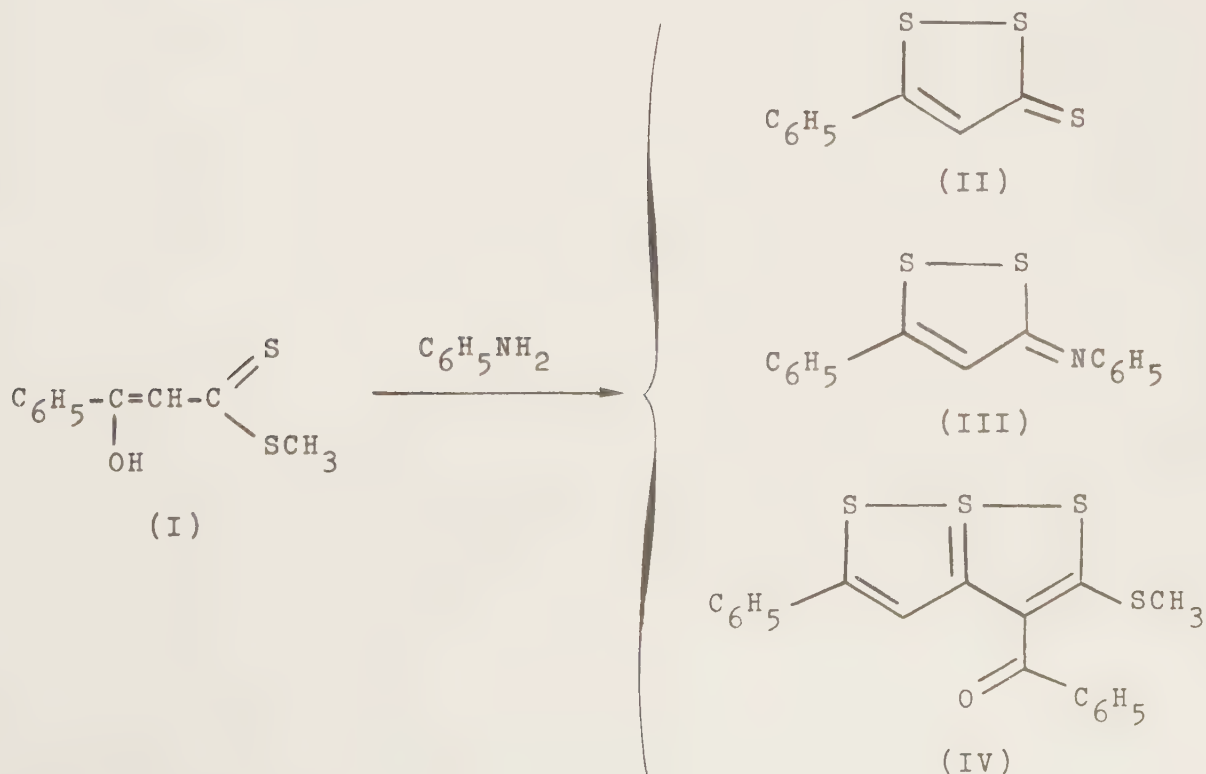
Nous nous proposons, initialement, de reproduire les réactions ci-dessus afin de déterminer, si possible, les conditions expérimentales susceptibles d'assurer des substitutions sélectives des groupements -OH, -SH et -SCH₃.

Les premiers résultats obtenus nous ont conduite à différer la suite de l'étude : cette quatrième partie est donc plus particulièrement consacrée à la synthèse et à l'examen de quelques propriétés d'acyl-3 thio-1 pyranethiones-2 obtenues lors de nos premières investigations.

CHAPITRE I

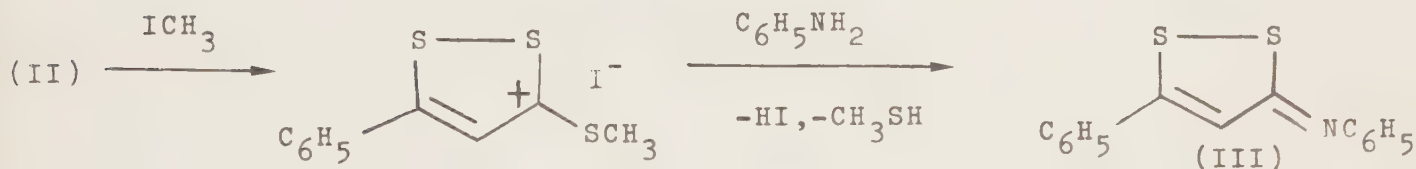
ACTION DE L'ANILINE SUR L'HYDROXY-3 PHENYL-3 PROPENE-2 DITHIOATE DE METHYLE.

En solution acétique, l'aniline et l'hydroxy-3 phényl-3 propène-2 dithioate de méthyle (I), réagissant en proportions équimoléculaires, conduisent à un mélange de trois composés que l'on sépare par chromatographie sur alumine neutre :

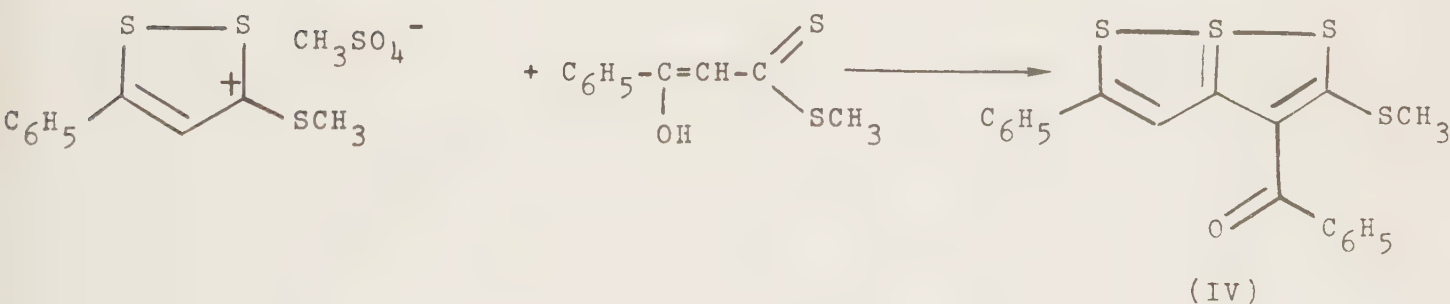


La phényl-5 dithiole-1,2 thione-3 (II) a été identifiée par comparaison de son spectre IR avec le spectre d'un échantillon authentique du même composé obtenu en troisième partie.

De même la N-phényl phényl-5 dithiole-1,2 imine-3 (III) a été identifiée par comparaison de son spectre IR avec celui d'un échantillon d'imine obtenu selon une suite de réactions connues (5) :



La structure du benzoyl-3 méthylthio-2 phényl-5 trithia-1,6,6a S^{IV} pentalène a été suggérée par l'analyse élémentaire et le spectre IR. Ce composé avait été décrit, précédemment, par BEER et coll. (6). Nous avons reproduit la réaction des auteurs.

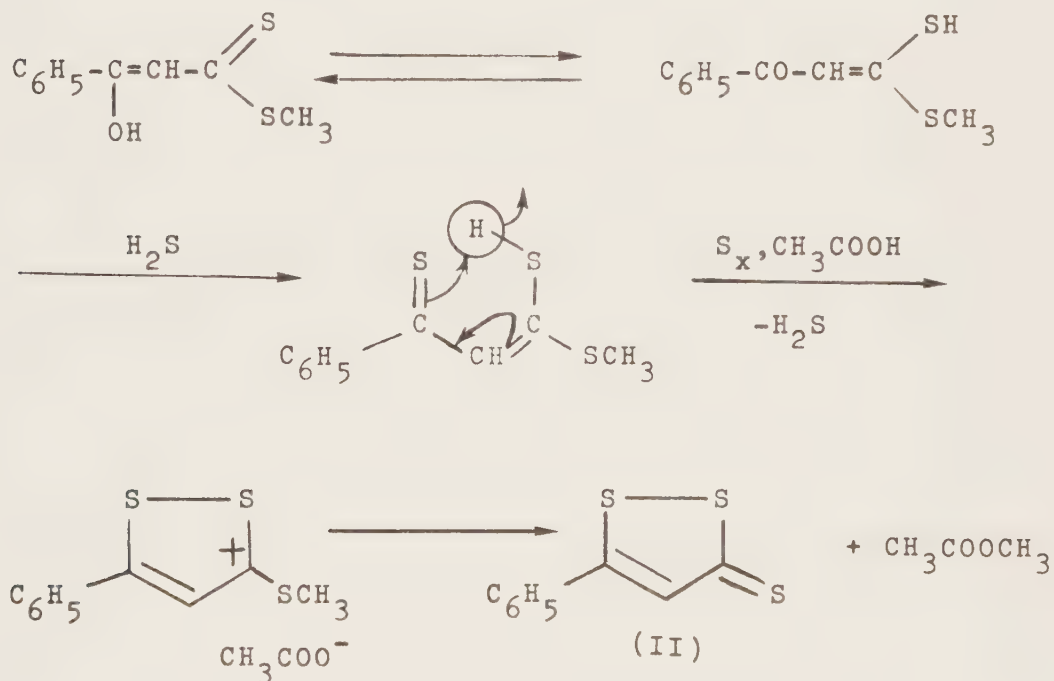


Nous avons aussi obtenu le composé (IV) en effectuant la réaction du dithioester β-cétonique sur le sulfate acide de phényl-5 dithiole-1,2 ylium au lieu de méthylsulfate de méthylthio-3 phényl-5 dithiole-1,2 ylium. Dans ce cas, la réaction est plus complexe : (IV) est obtenu mélangé avec un autre composé. L'étude de la réaction fera l'objet du chapitre II.

INTERPRETATION DES REACTIONS PRECEDENTES.

Toutes les réactions faisant intervenir les dithioacides β -cétoniques ou leurs dérivés alkylés provoquent la décomposition partielle de ces composés avec dégagement d'hydrogène sulfuré et libération de soufre.

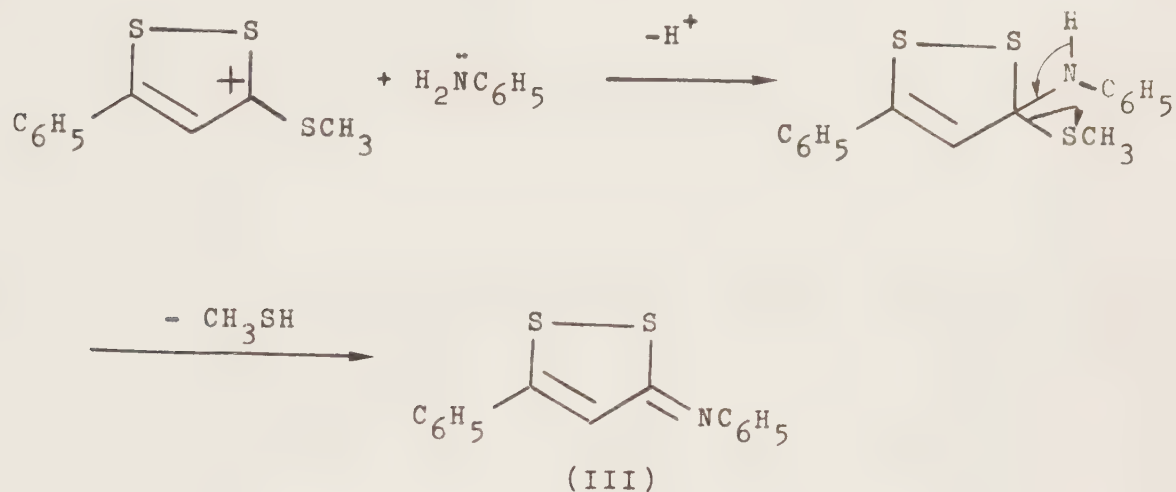
La formation de la dithiolethione (II) peut assez vraisemblablement se formuler ainsi :



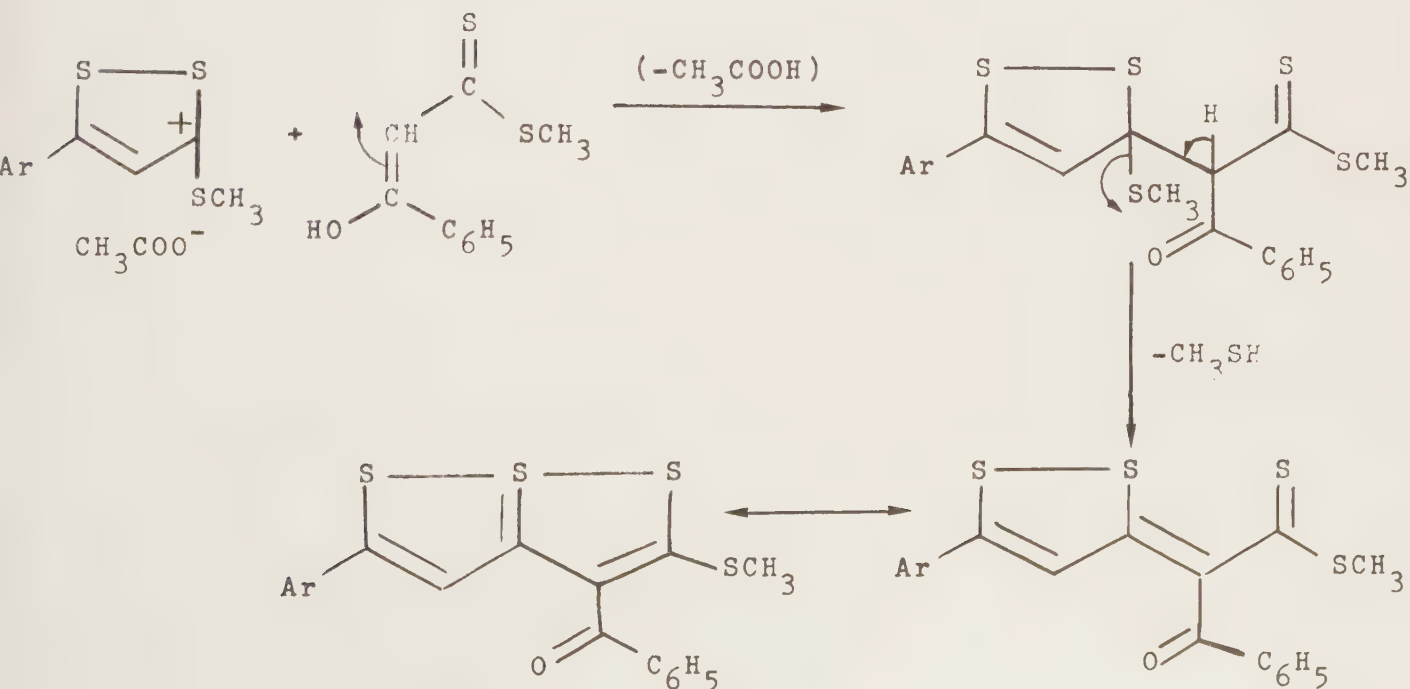
DUGUAY (7) a en effet montré que l'élévation de température provoque la déméthylation des cations méthylthiodithiolylium (la réaction de méthylation-déméthylation est d'ailleurs réversible avec certains cations).

A la réaction de déméthylation ci-dessus se superposeraient deux réactions concurrentes :

- la réaction connue d'attaque nucléophile du cation dithiolylium par l'aniline (5)



- une réaction du même type que celle qui nous a fourni l'échantillon de vérification de structure de (IV)



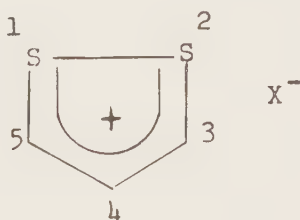
CHAPITRE II

REACTIONS D'AROYLDITHIOACETATES DE METHYLE SUR LES SELS DE DITHIOLE-1,2

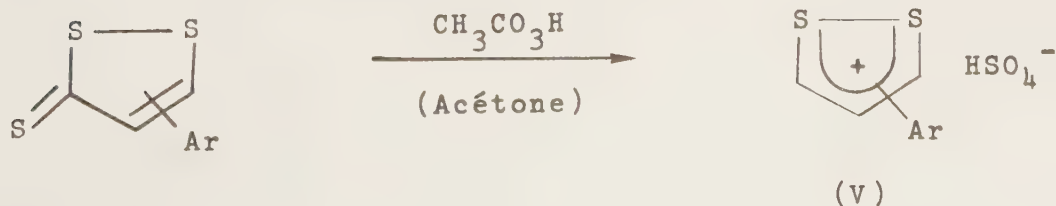
YLIUM MONO, DI ET TRISUBSTITUES.

1 - Synthèse d'acyl-3 thio-1 pyranthiones-2 (acyl-3 α -di-thiopyrones).

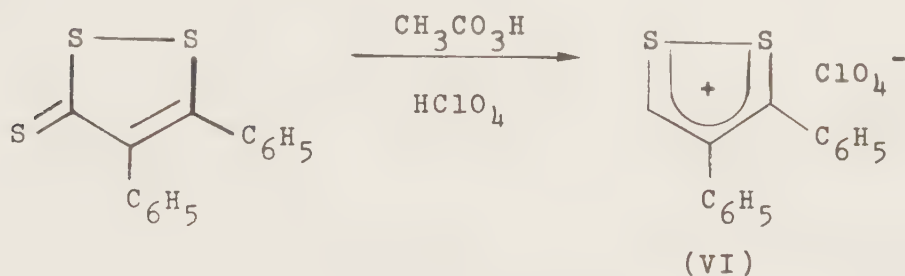
Nous avons utilisé des sels de dithiole-1,2 ylium diversement substitués dans les positions 3, 4 et 5 (avec au minimum un substituant arylé) :



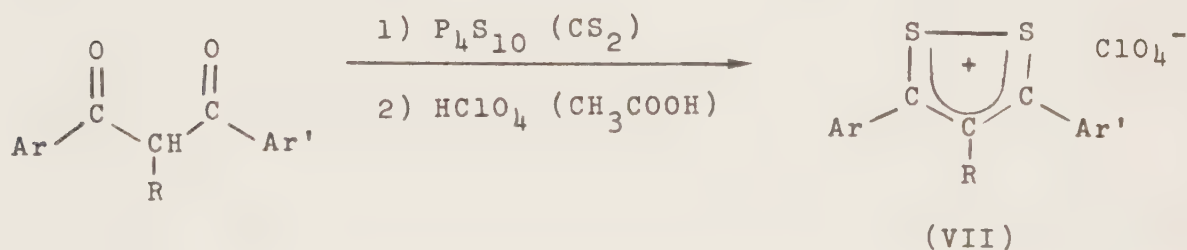
Les sulfates acides d'aryldithiole-1,2 ylium (V) ont été obtenus selon KLINGSBERG ⁽⁸⁾ par oxydation peracétique d'aryldithiole-1,2 thiones-3 :



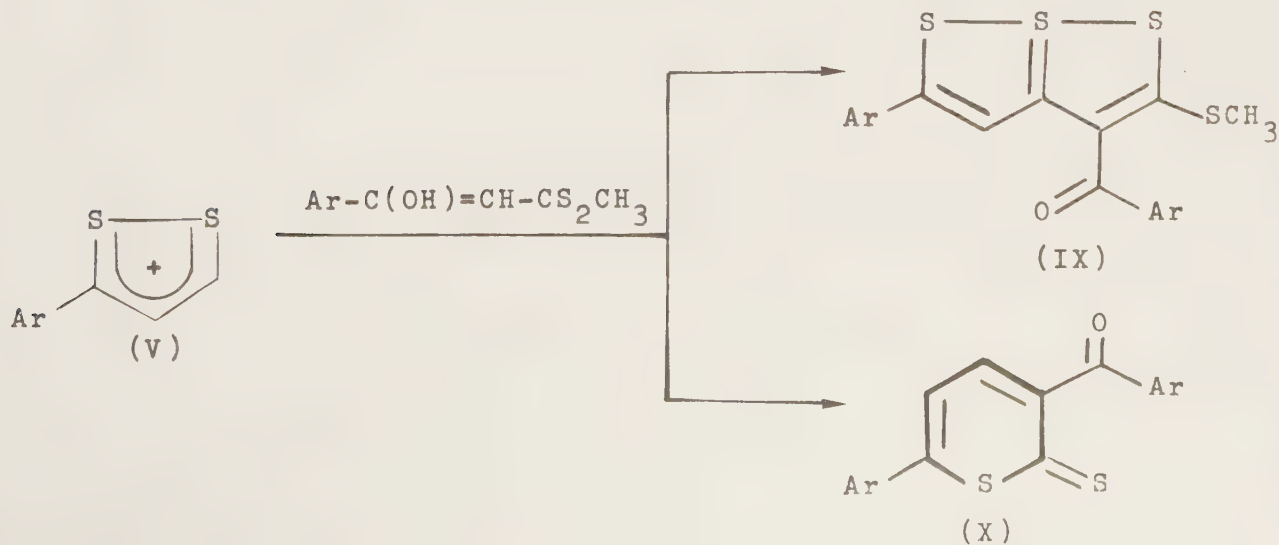
A partir de la diphenyl-4,5 dithiole-1,2 thione-3, suivant les indications de FUTTERER (9), nous avons isolé le perchlorate de diaryl-3,4 dithiole-1,2 ylium (VI) au lieu du sulfate acide :



Les perchlorates de diaryl-3,5 dithiole-1,2 ylium substitués ou non en 4 (VII) ont été préparés selon DUGUAY (7) : action du pentasulfure de phosphore sur les β -dicétones en solution dans le sulfure de carbone suivie d'un traitement par une solution acétique d'acide perchlorique :



En opposant les sels de dithiolylium ainsi obtenus à des aroyldithioacétates de méthyle (principe de leur préparation en troisième partie), il nous est apparu que l'évolution de la réaction dépendait de la basicité du milieu réactionnel.



Nous avons donc procédé à des essais préliminaires entre le sulfate de p-chlorophényl-3 dithiole-1,2 ylium et le p-chlorophényl-3 hydroxy-3 propène-2 dithioate de méthyle (IX, X : Ar = p-ClC₆H₄). La réaction est effectuée dans l'éthanol auquel on ajoute une quantité croissante de pyridine et enfin dans la pyridine seule. Nous avons aussi fait varier la durée du reflux.

La tableau I rassemble les essais les plus significatifs, essais effectués à partir de $2,5.10^{-3}$ mole de sel de dithiolylium et $2,5.10^{-3}$ mole de dithioester β -cétonique.

Il résulte de ces essais qu'en milieu approximativement neutre, ou très légèrement basique l'acyl-3 aryl-5 méthylthio-2 trithia-1,6,6a S^{IV} pentalène (IX) se forme préférentiellement. En milieu basique, il se forme exclusivement l'acyl-3 aryl-6 thio-1 pyranmethione-2 (X). A des pH intermédiaires, on obtient des mélanges des deux composés.

Le tableau II relate le mécanisme probable de ces réactions. L'oxydation du composé intermédiaire (VIII) conduit au trithiapentalène (IX) ; le rôle oxydant des sels de dithiolylium a déjà été signalé (¹⁰) (¹¹). La déprotonation de (VIII) avec ouverture du cycle dithiolique et perte d'un atome de soufre est suivie d'une transestérification intramoléculaire : l'élimination de CH₃S⁻ fournirait alors la thiopyranmethione (X). Une réaction analogue a d'ailleurs été signalée par LEAVER et coll. (¹²) : le malonate d'éthyle sodé réagissant sur le sel de diaryl-3,5 dithiolylium a fourni aux auteurs la diphényl-4,6 éthoxycarbonyl-3 thio-1 pyranone-2.

Le composé (IX, Ar = C₆H₅) est identique au composé fourni par la réaction de BEER, ce qui établit sa structure.

La structure de (Xa, Ar = C₆H₅) a été confirmée au laboratoire par J.P. PRADERE (¹³). Le sulfure de carbone est condensé sur la diphényl-1,5 pentanedione-1,5 en présence de tertioamylate de sodium. Par action d'un mélange de soufre et de pentasulfure de phosphore sur le dicétodithioacide résultant, la conversion des fonctions carbonylées en groupements thiocarbonylés est accompagnée de déshydrogénation et de cyclisation en (Xa) (tableau II).

Une autre preuve de structure est due également à J.P. PRADERE (¹⁴) : le chloro-3 phényl-3 propénal réagissant sur l'acide oxo-3 phényl-3 propanedithioïque en solution pyridinique conduit à (Xa) avec un rendement de 14 %.

Le tableau III rassemble les aroyl-3 aryl-5 méthylthio-2 trithia-1,6,6a S^{IV} pentalènes obtenus.

Les acyl-3 thio-1 pyranmethiones-2 sont groupées dans les tableaux IV à VIII.

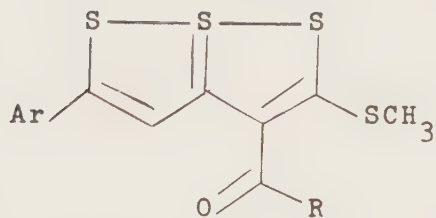
TABEAU I

Rdt %	Rdt %	Ethanol cm ³	Pyridine cm ³	Durée de reflux
(IXb)	(Xb)			
27	2	50	0,1	2 h
0,5	26	200	1	2 h
0	34	50	1	2 h
0	44	50	1	6 h
0	50	0	50	2 h

sur le perchlorate de phényl-3 dithiole-1,2 ylium.



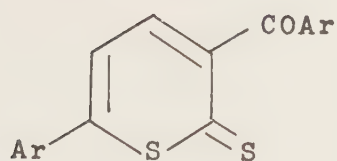
TABLEAU III



(IXa-f)

Composés	R	Ar	F° C, Réf.
IX f	Méthyle	p-Méthoxyphényle	143-145
IX a	Phényle	Phényle	163 (6)
IX b	p-Chlorophényle	p-Chlorophényle	180-182
IX c	p-Tolyle	p-Tolyle	149-151
IX d	p-Méthoxyphényle	p-Méthoxyphényle	153-155 (15)
IX e	Thiényl-2	Thiényl-2	189-190

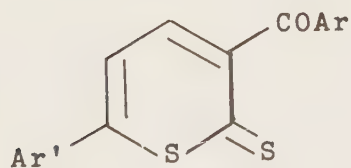
TABLEAU IV



(Xa-d)

Composés	Ar	F° C
X a	Phényle	186
X b	p-Chlorophényle	229-231
X c	p-Tolyle	213-214
X d	p-Méthoxyphényle	179-181

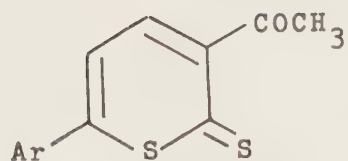
TABLEAU V



(Xe-h)

Composés	Ar	Ar'	F° C
X e	p-Tolyle	p-Méthoxyphényle	186-189
X f	p-Tolyle	Thiényle-2	152-153
X g	p-Méthoxyphényle	Thiényle-2	155
X h	Thiényle-2	p-Méthoxyphényle	189-190

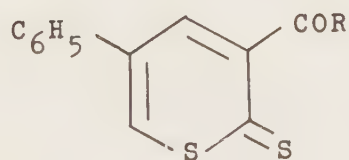
TABLEAU VI



(Xi-m)

Composés	Ar	F° C
X i	Phényle	143-145
X j	p-Chlorophényle	220-222
X k	p-Tolyle	173-174
X l	p-Méthoxyphényle	163-165
X m	Thiényle-2	141-143

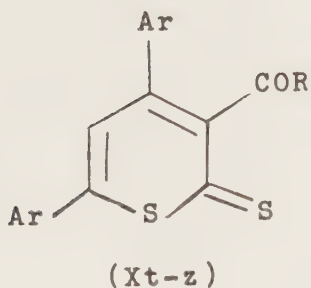
TABLEAU VII



(Xn-s)

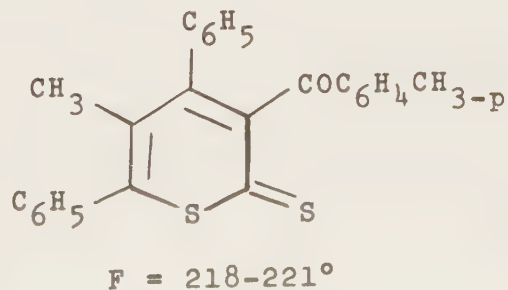
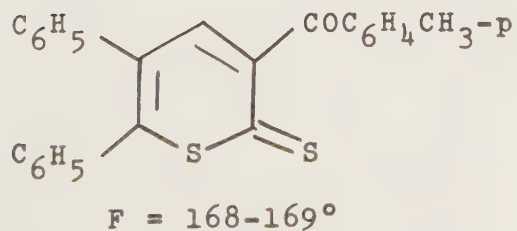
Composés	R	F° C
X n	Méthyle	128-130
X o	Phényle	150-151
X p	p-Chlorophényle	158-159
X q	p-Tolyle	152-153
X r	p-Méthoxyphényle	146-149
X s	Thiényle-2	161-163

TABLEAU VIII



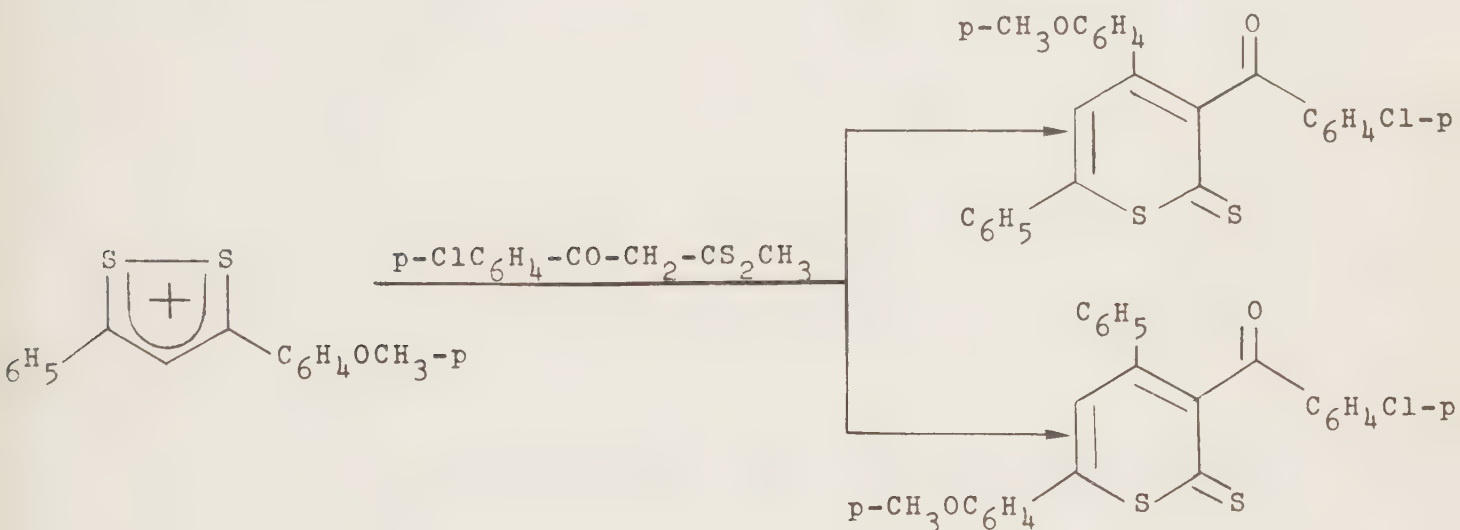
Composés	R	Ar	F° C
X t	Méthyle	Phényle	142-144
X u	Méthyle	p-Méthoxyphényle	130-132
X v	Méthyle	Thiényle-2	139-140
X w	Phényle	Phényle	206-208
X x	Phényle	p-Méthoxyphényle	119-121
X y	p-Méthoxyphényle	Phényle	209-211
X z	p-Méthoxyphényle	p-Méthoxyphényle	158-160

Les deux composés ci-dessous ont aussi été préparés :

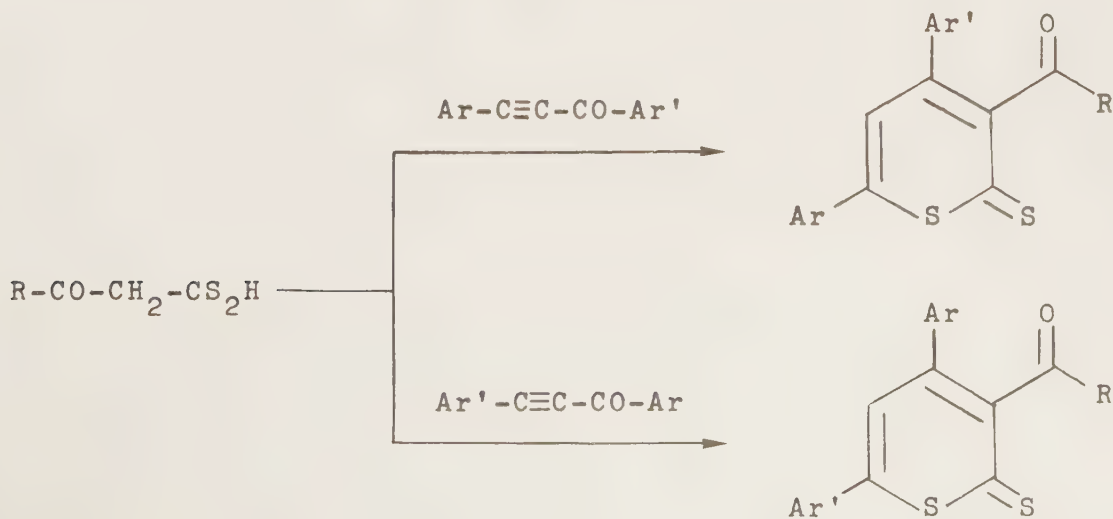


La variété des sels de dithiolylium utilisés montre la généralité de cette méthode d'accès aux acyl-3 α -dithiopyrones. Nous avons toutefois éprouvé des difficultés lorsque le sel de dithiolylium est dissymétriquement substitué dans les positions 3 et 5 et lorsque le sel de dithiolylium comporte un radical méthyle dans l'une de ces positions.

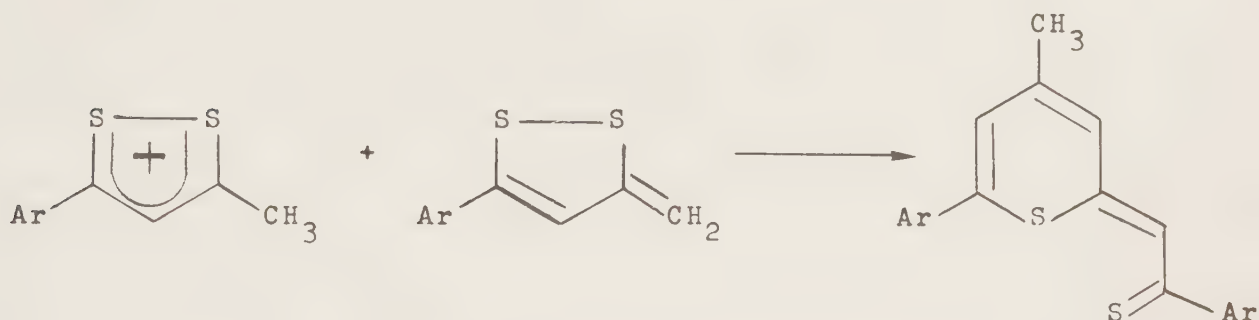
Dans le premier cas, on obtient un mélange de deux composés :



La présence des deux isomères est décelée par les spectres de RMN. Dans l'exemple ci-dessus, les protons des groupements $-CH_3O$ se traduisent par deux signaux nettement séparés : l'intégration montre que les isomères se trouvent en proportions à peu près égales dans le mélange. Nous avons tenté en vain la séparation des deux isomères par chromatographie sur alumine, cristallisation fractionnée et sublimation. La lacune ci-dessus a été comblée, au laboratoire, par GUENEC qui a mis au point une méthode fournissant l'un et l'autre isomère de manière univoque :



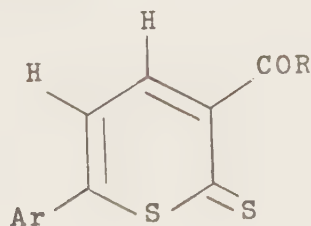
Lorsque le cation dithiolylium est substitué par un groupement méthyle, une réaction de condensation se produit entre le cation et sa base conjuguée :



Une telle réaction avait déjà été signalée par LEAVER (¹⁶) d'une part et DUGUAY (¹⁷) d'autre part. Les acyl-3 aryl-6 méthyl-4 thio-1 pyranethiones-2, inaccessibles par ce procédé, peuvent être obtenues selon la méthode de GUENEC (¹⁴) signalée plus haut.

2 - Spectres de RMN et IR des acyl-3 thio-1 pyranethiones-2.

2.1 - Spectres de RMN des acyl-3 aryl-6 thio-1 pyranethiones-2 (solvant : CDCl₃).

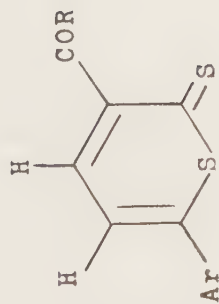


Les deux hydrogènes en positions 4 et 5 constituent un système AB dont les caractéristiques sont données dans le tableau IX. La différence de déplacement chimique entre les deux protons est faible : les deux raies latérales ont une intensité faible par rapport à l'intensité des raies centrales. Lorsque le bruit de fond est peu important, la constante de couplage reste mesurable. Dans certains cas le système AB se réduit à un système A₂ : les deux raies centrales sont confondues.

Dans le tableau IX, par comparaison entre les spectres de la série, il semble qu'on peut attribuer les signaux du côté des champs forts aux protons en position 5 et les signaux plus déplacés vers les champs faibles aux protons en position 4.

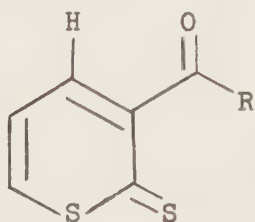
TABLEAU IX

SYSTEMES AB DES ACYL-3 ARYL-6 THIO-1 PYRANNETHIONES-2.

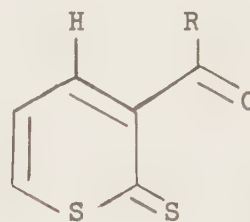


Composés	R	Ar	J_{AB}	$\Delta\nu$ apparent	$\Delta\nu$ réel	δ du système	δ des cen- tres de gra- vité des deux doublets
X a	Phényle	Phényle	8	9,3	4,74	7,27	$\begin{Bmatrix} 7,23 \\ 7,31 \end{Bmatrix}$
X b	p-Chlorophényle	p-Chlorophényle				7,26 (s)	
X c	p-Tolyle	p-Tolyle	8	9,6	5,30	7,24	$\begin{Bmatrix} 7,20 \\ 7,28 \end{Bmatrix}$
X d	p-Méthoxyphényle	p-Méthoxyphényle				7,21 (s)	
X i	Méthyle	Phényle				7,32 (s)	
X j	Méthyle	p-Chlorophényle	8	9,6	5,30	7,33	$\begin{Bmatrix} 7,19 \\ 7,37 \end{Bmatrix}$
X k	Méthyle	p-Tolyle	8	8,6	3,15	7,33	$\begin{Bmatrix} 7,30 \\ 7,36 \end{Bmatrix}$
X l	Méthyle	p-Méthoxyphényle	7,96	11,43	8,20	7,28 (s)	

Les déplacements chimiques du proton en position 4 sont peu affectés par la taille du radical R. Le remplacement d'un méthyle par un radical benzénique perturbe peu ces déplacements : l' "effet ortho" n'est guère sensible. Ceci semble indiquer que l'environnement de l'hydrogène en 4 est le même quel que soit R. La conformation A avec l'oxygène et le soufre exo-cyclique aussi éloignés que possible l'un de l'autre paraît donc plus probable que la conformation B avec l'oxygène et le soufre en regard.



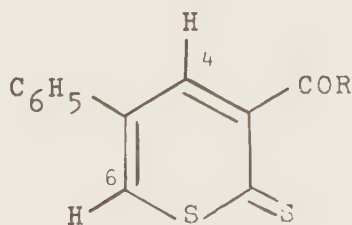
conformation A



conformation B

On peut noter encore que le déplacement chimique de certains signaux est remarquablement constant. Ainsi le méthyle de groupement acétyle donne un signal à $2,64-2,66.10^{-6}$. Le substituant phényle en position 6 donne un signal unique à $7,51-7,52.10^{-6}$. Le substituant p-chlorophényle dans la même position fournit aussi un seul signal à $7,49-7,50.10^{-6}$.

2.2 - Spectres de RMN des acyl-3 phényl-5 thio-1 pyranethiones-2.



Lorsque $R = p\text{-CH}_3\text{OC}_6\text{H}_4$, le système AK formé par les protons H_4 et H_6 nous donne :

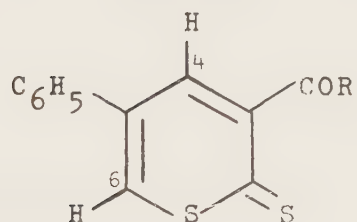
$$\Delta\nu \text{ apparent} = 25,5 \text{ Hz}$$

$$J_{4-6} = 2,3 \text{ Hz}$$

Finalement J étant beaucoup plus petit que $\Delta\nu$, les positions des doublets correspondant à H_4 et H_6 sont directement lues sur le spectre. Outre les renseignements

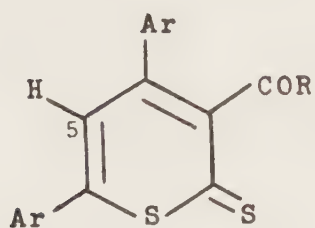
relatifs au système AK, nous donnons dans le tableau X la position du substituant phényle en position 5.

TABLEAU X



Composés	R	H ₄	H ₆	J ₄₋₆	C ₆ H ₅
X n	Méthyle	7,42 (d)	7,79 (d)	2 Hz	7,46 (s)
X p	p-Chlorophényle	7,45 (d)	7,90 (d)	2,2 Hz	7,46 (s)
X q	p-Tolyle	7,37 (d)	7,82 (d)	2,1 Hz	7,42 (s)
X r	p-Méthoxyphényle	7,40 (d)	7,82 (d)	2,3 Hz	7,45 (s)
X s	Thiényl-2	7,41 (d)	7,82 (d)	2,1 Hz	7,46 (s)

2.3 - Spectres de RMN des acyl-3 diaryl-4,6 thio-1
pyrannethiones-2.



Nous donnons simplement, pour quelques composés, la position du signal relatif au proton en position 5 du cycle.

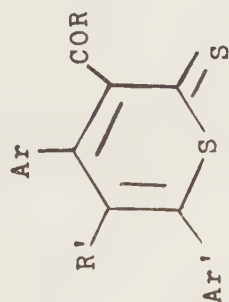
TABLEAU XI

Composés	R	Ar	H ₅
X t	Méthyle	Phényle	7,24 (s)
X w	Phényle	Phényle	7,31 (s)
X y	p-Méthoxyphényle	Phényle	7,32 (s)
X z	p-Méthoxyphényle	p-Méthoxyphényle	7,25 (s)

2.4 - Spectres IR.

SPECTRES IR DES ACYL-3 THIO-1 PYRANNETHIONES-2 (KBr).

NOMBRES D'ONDE (cm^{-1}) DES BANDES D'ABSORPTION DUES AUX LIAISONS $\text{C}=\text{O}$.



(X)

Composés	R	Ar	R'	Ar'	$\bar{\nu}$
X i	CH_3	H	H	C_6H_5	1680
X j	CH_3	H	H	p-ClC $_6\text{H}_4$	1680
X l	CH_3	H	H	p-CH $_3$ OC $_6\text{H}_4$	1680
X m	CH_3	H	H		1670
X n	CH_3	H	C_6H_5	H	1690
X t	CH_3	C_6H_5	H	C_6H_5	1690
X a	C_6H_5	H	H	C_6H_5	1660

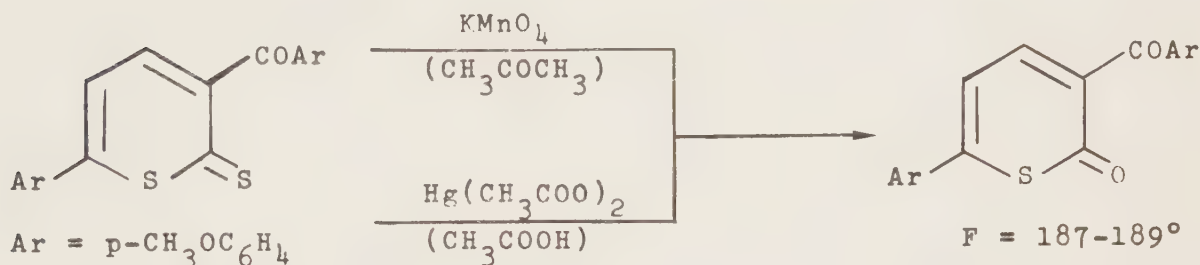
TABLEAU XII (suite)

Composés	R	Ar	R'	Ar'	$\bar{\nu}$
X w	C_6H_5	C_6H_5	H	C_6H_5	1660
X x	C_6H_5	p- $CH_3OC_6H_4$	H	p- $CH_3OC_6H_4$	1660
X b	p- ClC_6H_4	H	H	p- ClC_6H_4	1660
X q	p- $CH_3C_6H_4$	H	C_6H_5	H	1660
X	p- $CH_3C_6H_4$	H	C_6H_5	C_6H_5	1660
X	p- $CH_3C_6H_4$	C_6H_5	CH_3	C_6H_5	1660
X e	p- $CH_3OC_6H_4$	H	H		1640
X z	p- $CH_3OC_6H_4$	p- $CH_3OC_6H_4$	H	p- $CH_3OC_6H_4$	1650
X h		H	H	p- $CH_3OC_6H_4$	1640
X s		H	C_6H_5	H	1630

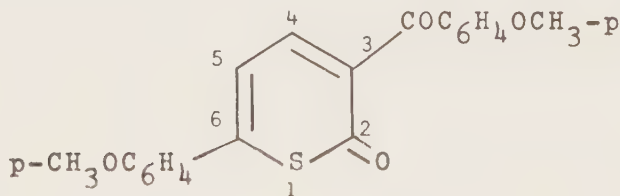
3 - Quelques propriétés des acyl-3 thio-1 pyrannethiones-2.

3.1 - Oxydation.

La p-méthoxybenzoyl-3 p-méthoxyphényl-6 thio-1 pyrannethione-2 a été oxydée à la fois par le permanganate de potassium en solution acétonique et par l'acétate mercurique en solution acétique. Le rendement de la conversion en thio-1 pyrannone-2 est de l'ordre de 20 %.



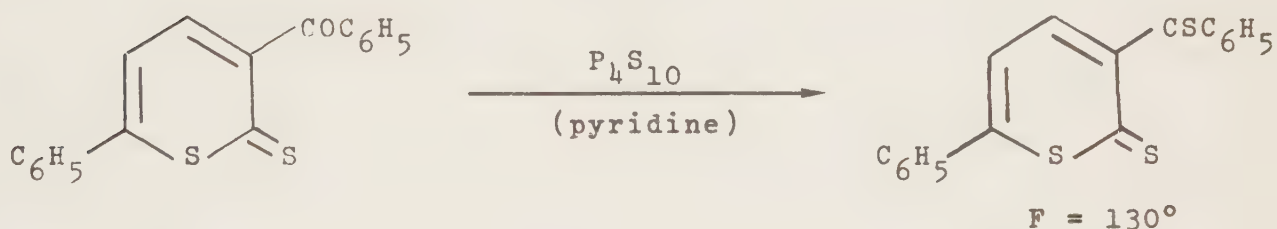
La structure de la thio-1 pyrannone-2 a été établie sur la base des analyses élémentaires et du spectre de RMN.



3,85.10 ⁻⁶	: (s)	6 H des méthoxy
7,02	: (d)	H en position 5 J = 8 Hz
7,63	: (d)	H en position 4 J = 8 Hz
6,93	: (d)	2 H en méta de l'anisyle en position 6 J = 9 Hz
7,52	: (d)	2 H en ortho de l'anisyle en position 6 J = 9 Hz
6,87	: (d)	2 H en méta de l'anisyle J = 8,8 Hz
7,81	: (d)	2 H en ortho de l'anisyle J = 8,8 Hz

3.2 - Sulfuration.

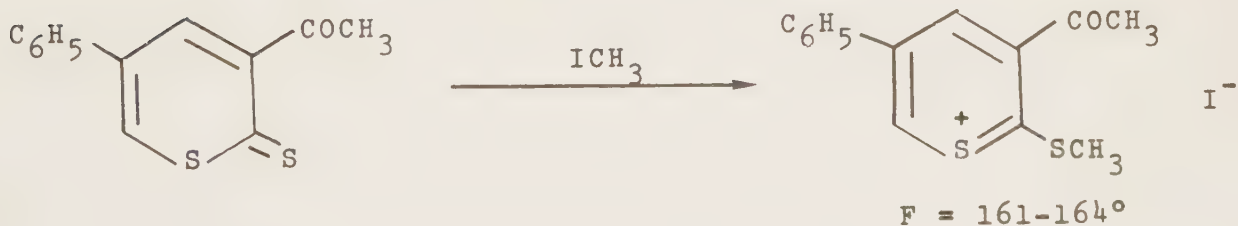
La sulfuration du carbonyle de la benzoyl-3 phényl-6 thio-1 pyranthione-2 a été effectuée par le pentasulfure de phosphore. Nous avons successivement utilisé les solvants suivants : sulfure de carbone, benzène, toluène, xylène et pyridine. Dans la pyridine seulement, la conversion est effective mais avec des rendements très faibles.



Le spectre IR de ce composé est identique à celui de la phényl-6 thiobenzoyl-3 thio-1 pyranthione-2 obtenue par J.P. PRADERE selon une méthode déjà signalée.

3.3 - Action de l'iodure de méthyle.

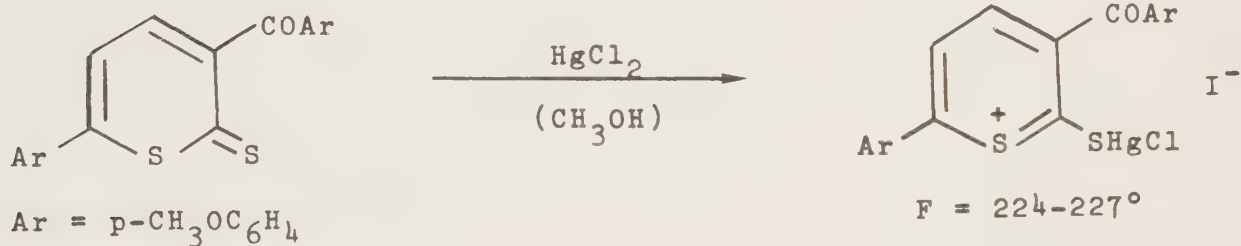
L'iodure de méthyle réagissant sur l'acétyl-3 phényl-5 thio-1 pyranthione-2, sans solvant, fournit l'iodure d'acétyl-3 méthylthio-2 phényl-5 thio-1 pyrylium correspondant :



Toutes les réactions effectuées en solution (benzène, éthanol, acétone...) ont échoué.

3.4 - Action du chlorure mercurique.

Le chlorure mercurique, en solution dans le méthanol, réagit sur les acyl-3 thio-1 pyranthiones-2 en donnant naissance à un complexe 1:1.



PARTIE EXPERIMENTALE

ARYL-3 HYDROXY-3 PROPENE-2 DITHIOATES DE METHYLE.

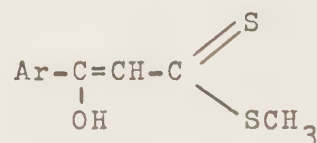
On obtient ces composés par action d'iodure de méthyle (un équivalent) sur le sel de sodium du dithioacide β -cétonique (troisième partie). Le mode opératoire suivi est identique à celui décrit dans la littérature (18) (19). Cristaux jaunes (acétate d'éthyle).

L'hydroxy-3 méthyl-3 propène-2 dithioate de méthyle a été préparé selon la même méthode. Huile jaune.

Les caractéristiques des produits isolés sont groupées dans le tableau XIII.

TABLEAU XIII

ARYL-3 HYDROXY-3 PROPENE-2 DI-
THIOATES DE METHYLE.



Ar	F° C,	Réf.
Phényle	63-65	(19)
p-Chlorophényle	80-82	(7)
p-Tolyle	59-60	(7)
p-Méthoxyphényle	75-77	(7)
Thiényle-2	51-53	(7)

REACTION DE L'ANILINE SUR L'HYDROXY-3 PHENYL-3 PROPENE-2 DITHIOATE
DE METHYLE.

0,05 mole du dithioester β -cétonique et 0,05 mole d'aniline sont chauffées sous reflux dans 100 cm³ d'acide acétique cristallisable pendant environ 12 h. Le solvant est chassé et le résidu repris par du benzène, puis, chromatographié sur alumine neutre désactivée par 5 % d'eau. L'élution par un mélange benzène-éther de pétrole fournit successivement une solution orangée, une solution rouge-violacé et enfin une solution jaune. La concentration de ces solutions donne respectivement :

- la phényl-5 dithiole-1,2 thione-3 (II). Cristaux orangés ; F = 126° ; Rdt = 0,5 %.

- le benzoyl-3 méthylthio-2 phényl-5 trithia-1,6,6a S^{IV} pentalène (IV). Cristaux rouges (acétate d'éthyle) ; F = 163-165° ; Rdt = 3 %.

<u>Analyse</u>	C ₁₉ H ₁₄ OS ₄	Calc. % :	C 59,03	H 3,65	S 33,18
		Tr. :	58,97	3,64	33,38

- la phényl-5 N-phényl dithiole-1,2 imine-3 (III). Cristaux jaunes (éthanol) ; F = 128-130° ; Rdt = 4 %.

Ces deux derniers composés ont également été préparés par les méthodes suivantes :

Phényl-5 N-phényl dithiole-1,2 imine-3 (III).

Action de l'aniline sur l'iodure de méthylthio-3 phényl-5 dithiole-1,2 ylium selon (5).

Benzoyl-3 méthylthio-2 phényl-5 trithia-1,6,6a S^{IV} pentalène(IV)

Selon (6), par réaction de l'hydroxy-3 phényl-3 propène-2 dithioate de méthyle sur le méthylsulfate de méthylthio-3 phényl-5 dithiole-1,2 ylium en solution acétique contenant une petite quantité de pyridine.

SELS DE DITHIOLE-1,2 YLIUM.

Sulfates acides d'aryl-4 ou -5 dithiolylium (V).

Ils ont été préparés selon (8), par action de l'acide peracétique en solution acétonique, sur les dithiolethiones correspondantes.

Perchlorates de diaryl-3,5 et triaryl-3,4,5 dithiolylium (VII).

Ont été obtenus selon (7), par action du pentasulfure de phosphore sur les propanediones-1,3 en solution dans le sulfure de carbone, puis traitement par une solution acétique d'acide perchlorique.

Perchlorate de diphényl-3,4 dithiolylium (VI).

A été préparé selon (9) par réaction de l'acide peracétique en solution benzénique, puis action de l'acide perchlorique sur la diphényl-4,5 dithiole-1,2 thione-3.

REACTIONS DES AROYLDITHIOACETATES DE METHYLE AVEC LES SELS DE DI-

THIOLYLIUM.

La réaction est effectuée soit dans l'éthanol additionné de pyridine, soit dans la pyridine pure. Dans l'un et l'autre cas, la réaction est conduite de la même manière. Seuls diffèrent les rendements des produits obtenus (voir partie théorique, tableau I).

A 0,0025 mole de dithioester β -cétonique et 0,025 mole de sel de dithiolylium en solution dans 50 cm³ d'éthanol, on ajoute la quantité voulue de pyridine. Le mélange est chauffé sous reflux pendant 6 h. Le solvant est ensuite chassé et le résidu dissous dans le benzène est chromatographié sur alumine neutre désactivée par 5 % d'eau. Par élution au benzène, on recueille successivement deux fractions rouges.

La première, concentrée, fournit le trithiapenta-

lène. Cristaux rouges (acétate d'éthyle).

La seconde donne l'acyl-3 α -dithiopyrone. Cristaux rouges (acétate d'éthyle ou benzène).

Les tableaux XIV et XV rassemblent les composés obtenus dans ces réactions.

p-METHOXYBENZOYL-3 p-METHOXYPHENYL-6 THIO-1 PYRANNONE-2.

Oxydation permanganique.

1 g de thiopyrannethione (Xd) est dissous dans 50 cm³ d'acétone. Sous reflux de l'acétone, on ajoute, en agitant, une solution de permanganate de potassium dans l'acétone, jusqu'à décoloration totale du mélange réactionnel. On poursuit le chauffage encore pendant 1 h. On laisse refroidir et on filtre le sulfure de manganèse formé. Le filtrat est concentré et le résidu repris par de l'éthanol. Cristaux jaunes ; F = 187-189° ; Rdt = 21 %.

<u>Analyse</u>	C ₂₀ H ₁₆ O ₄ S	Calc. % :	C 68,16	H 4,57	S 9,10
		Tr. :	67,96	4,59	8,91

Oxydation par l'acétate mercurique.

1 g de thiopyrannethione (Xd) et 2 g d'acétate mercurique dissous dans 10 cm³ d'acide acétique cristallisable sont chauffés pendant 1 h sous reflux. Après refroidissement, le précipité de sulfure mercurique formé est filtré et le filtrat dilué à l'eau. La solution aqueuse est extraite au benzène. Puis le benzène séché est concentré et le résidu repris par de l'éthanol.

Les cristaux jaunes ainsi obtenus sont identiques (identité des points de fusion et des spectres IR) à ceux isolés dans la réaction précédente ; Rdt = 19 %.

PHENYL-6 THIOBENZOYL-3 THIO-1 PYRANNETHIONE-2.

A 1 g de thiopyrannethione (Xa) dissous dans 50 cm³ de pyridine, on ajoute 2 g de pentasulfure de phosphore. Le mélange est chauffé sous reflux pendant 5 h. La pyridine est ensuite chassée et le résidu, repris par du benzène,

est chromatographié sur alumine. Par élution au benzène, on recueille une fraction brune qui donne par concentration des cristaux rouge-brun fondant à 130°. Le rendement de cette réaction est très faible.

IODURE D'ACETYL-3 METHYLTHIO-2 PHENYL-5 THIO-1 PYRYLIUM.

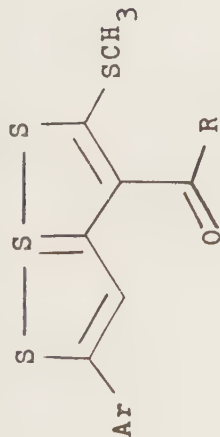
A 1 g de thiopyrannethione (Xn), on ajoute 5 cm³ d'iodure de méthyle et on laisse reposer 12 h. Le précipité orangé formé est essoré et lavé avec du benzène. Cristaux oranges ; F = 161-164° ; Rdt = 38 %.

<u>Analyse</u>	C ₁₄ H ₁₃ IOS ₂	Calc. % :	C 43,30	H 3,37
		Tr.	43,32	3,25

COMPLEXE MERCURIQUE DE LA THIOPYRANNETHIONE (Xd).

A 1 g de thiopyrannethione (Xd) en suspension dans 20 cm³ de méthanol, on ajoute 2 g de chlorure mercurique. Le mélange est chauffé 10 mn au bain-marie. Après refroidissement, on essore le précipité formé. Par cristallisation dans un mélange DMSO-éthanol, on obtient des cristaux roses fondant à 224-227°. Le rendement est quantitatif.

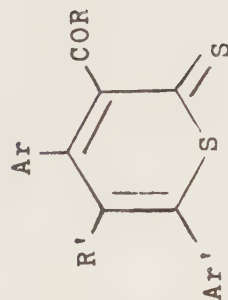
<u>Analyse</u>	C ₂₀ H ₁₆ Cl ₂ HgO ₃ S ₂	Calc. % :	C 37,53	H 2,52
		Tr.	37,03	2,93

AROYL-3 ARYL-5 METHYLTHIO-2 TRITHIA-1,6,6,6a S^{IV} PENTALENES.

(IX)

Compo- sés	R	Ar	F°C, Réf.	Rdt %	Analyse
IX f	CH ₃	p-CH ₃ OC ₆ H ₄	143-145	12	C ₁₅ H ₁₄ O ₂ S ₄ : Calc. % : C 50,81 H 3,98 S 36,18 Tr. : 51,02 3,98 36,05
IX a	C ₆ H ₅	C ₆ H ₅	163 (6)	20	
IX b	p-ClC ₆ H ₄	p-ClC ₆ H ₄	180-182	27	C ₁₉ H ₁₂ Cl ₂ OS ₄ : Calc. % : C 50,10 H 2,65 S 28,16 Tr. : 50,46 2,74 27,91
IX c	p-CH ₃ C ₆ H ₄	p-CH ₃ C ₆ H ₄	149-151	25	C ₂₁ H ₁₈ OS ₄ : Calc. % : C 60,83 H 4,37 S 30,94 Tr. : 61,26 4,37 30,44
IX d	p-CH ₃ OC ₆ H ₄	p-CH ₃ OC ₆ H ₄	153-155 (15)	25	C ₂₁ H ₁₈ O ₃ S ₄ : Calc. % : C 56,47 H 4,06 S 28,71 Tr. : 56,76 4,08 28,45
IX e			189-190	15	C ₁₅ H ₁₀ OS ₆ : Calc. % : C 45,19 H 2,53 Tr. : 45,72 2,52

ACYL-3 THIO-1 PYRANNETHIONES-2.



(X)

R	Ar	R'	Ar'	F° C	Rdt%	Analyse
C ₆ H ₅	H	H	C ₆ H ₅	186	34	C ₁₈ H ₁₂ OS ₂ : Calc. % : C 70,09 H 3,92 S 20,79 Tr. : 70,08 3,87 20,76
p-ClC ₆ H ₄	H	H	p-ClC ₆ H ₄	229-231	50	C ₁₈ H ₁₀ Cl ₂ OS ₂ : Calc. % : C 57,29 H 2,67 Tr. : 57,32 2,68
p-CH ₃ C ₆ H ₄	H	H	p-CH ₃ C ₆ H ₄	213-214	53	C ₂₀ H ₁₆ OS ₂ : Calc. % : C 71,39 H 4,79 S 19,06 Tr. : 72,00 4,88 18,84
p-CH ₃ OC ₆ H ₄	H	H	p-CH ₃ OC ₆ H ₄	179-181	64	C ₂₀ H ₁₆ O ₃ S ₂ : Calc. % : C 65,19 H 4,38 S 17,45 Tr. : 65,23 4,35 16,92
p-CH ₃ C ₆ H ₄	H	H	p-CH ₃ OC ₆ H ₄	186-189	45	C ₂₀ H ₁₆ O ₂ S ₂ : Calc. % : C 68,15 H 4,57 S 18,20 Tr. : 68,06 4,55 17,98

TABLEAU XV (suite)

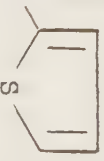
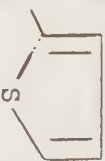
R	Ar	R'	Ar'	F° C	Rdt%	Analyse
$p\text{-CH}_3\text{C}_6\text{H}_4$	H	H		152-153	25	$\text{C}_{17}\text{H}_{12}\text{OS}_3$: Calc. % : C 62,16 H 3,68 Tr. : 62,12 3,61
$p\text{-CH}_3\text{OC}_6\text{H}_4$	H	H		155	28	$\text{C}_{17}\text{H}_{12}\text{O}_2\text{S}_3$: Calc. % : C 59,27 H 3,51 S 27,93 Tr. : 59,51 3,59 28,01
 CH_3	H	H	$p\text{-CH}_3\text{OC}_6\text{H}_4$	189-190	57	$\text{C}_{17}\text{H}_{12}\text{O}_2\text{S}_3$: Calc. % : C 59,27 H 3,51 S 27,93 Tr. : 58,89 3,39 27,81
CH_3	H	H	C_6H_5	143-145	46	$\text{C}_{13}\text{H}_{10}\text{OS}_2$: Calc. % : C 63,38 H 4,09 S 26,03 Tr. : 63,30 3,99 26,17
CH_3	H	H	$p\text{-ClC}_6\text{H}_4$	220-222	43	$\text{C}_{13}\text{H}_9\text{ClOS}_2$: Calc. % : C 55,60 H 3,23 S 22,84 Tr. : 55,68 3,20 22,65
CH_3	H	H	$p\text{-CH}_3\text{C}_6\text{H}_4$	173-174	38	$\text{C}_{14}\text{H}_{12}\text{OS}_2$: Calc. % : C 64,58 H 4,65 Tr. : 64,37 4,48
CH_3	H	H	$p\text{-CH}_3\text{OC}_6\text{H}_4$	163-165	57	$\text{C}_{14}\text{H}_{12}\text{O}_2\text{S}_2$: Calc. % : C 60,80 H 4,38 S 23,20 Tr. : 60,65 4,36 22,91
CH_3	H	H		141-143	16	$\text{C}_{11}\text{H}_8\text{OS}_3$: Calc. % : C 52,35 H 3,19 Tr. : 52,34 3,14
CH_3	H	C_6H_5	H	128-130	49	$\text{C}_{13}\text{H}_{10}\text{OS}_2$: Calc. % : C 63,38 H 4,10 S 26,03 Tr. : 63,39 4,12 25,76
C_6H_5	H	C_6H_5	H	150-151	56	$\text{C}_{18}\text{H}_{12}\text{OS}_2$: Calc. % : C 70,09 H 3,92 Tr. : 69,91 4,00
$p\text{-ClC}_6\text{H}_4$	H	C_6H_5	H	158-159	54	$\text{C}_{13}\text{H}_{11}\text{ClOS}_2$: Calc. % : C 63,05 H 3,23 S 18,70 Tr. : 63,21 3,30 18,69

TABLEAU XV (suite)

R	Ar	R'	Ar'	P° C	Rdt%	Analyse
$p\text{-CH}_3\text{C}_6\text{H}_4$	H	C_6H_5	H	152-153	56	$\text{C}_{19}\text{H}_{14}\text{O}_5\text{S}_2$: Calc. % : C 70,77 H 4,38 S 19,90 Tr. : 70,80 4,44 19,73
$p\text{-CH}_3\text{OC}_6\text{H}_4$	H	C_6H_5	H	146-149	69	$\text{C}_{19}\text{H}_{14}\text{O}_5\text{S}_2$: Calc. % : C 67,42 H 4,17 Tr. : 67,67 4,12
	H	C_6H_5	H	161-163	67	$\text{C}_{16}\text{H}_{10}\text{O}_5\text{S}_3$: Calc. % : C 61,11 H 3,21 Tr. : 61,04 3,33
CH_3	C_6H_5	H	C_6H_5	142-144	42	$\text{C}_{19}\text{H}_{14}\text{O}_5\text{S}_2$: Calc. % : C 70,77 H 4,38 S 19,90 Tr. : 70,75 4,31 19,90
CH_3	$p\text{-CH}_3\text{OC}_6\text{H}_4$	H	$p\text{-CH}_3\text{OC}_6\text{H}_4$	130-132	36	$\text{C}_{21}\text{H}_{18}\text{O}_5\text{S}_2$: Calc. % : C 65,94 H 4,74 Tr. : 65,56 4,67
CH_3		H		139-140	50	$\text{C}_{15}\text{H}_{10}\text{O}_5\text{S}_4$: Calc. % : C 53,86 H 3,01 Tr. : 53,77 2,94
C_6H_5	C_6H_5	H	C_6H_5	206-208	36	$\text{C}_{24}\text{H}_{16}\text{O}_5\text{S}_2$: Calc. % : C 74,96 H 4,19 S 16,18 Tr. : 75,02 4,08 16,42
C_6H_5	$p\text{-CH}_3\text{OC}_6\text{H}_4$	H	$p\text{-CH}_3\text{OC}_6\text{H}_4$	119-121	27	$\text{C}_{26}\text{H}_{20}\text{O}_5\text{S}_2$: Calc. % : C 70,24 H 4,53 Tr. : 70,02 4,39
$p\text{-CH}_3\text{OC}_6\text{H}_4$	C_6H_5	H	C_6H_5	209-211	27	$\text{C}_{25}\text{H}_{18}\text{O}_5\text{S}_2$: Calc. % : C 72,43 H 4,38 Tr. : 72,32 4,27
$p\text{-CH}_3\text{OC}_6\text{H}_4$	$p\text{-CH}_3\text{OC}_6\text{H}_4$	H	$p\text{-CH}_3\text{OC}_6\text{H}_4$	158-160	39	$\text{C}_{27}\text{H}_{22}\text{O}_4\text{S}_2$: Calc. % : C 68,33 H 4,67 S 13,51 Tr. : 68,32 4,57 13,42
$p\text{-CH}_3\text{C}_6\text{H}_4$	H	C_6H_5	C_6H_5	168-169	80	$\text{C}_{25}\text{H}_{18}\text{O}_5\text{S}_2$: Calc. % : C 75,34 H 4,55 Tr. : 75,44 4,48
$p\text{-CH}_3\text{C}_6\text{H}_4$	C_6H_5	CH_3	C_6H_5	218-221	3	$\text{C}_{26}\text{H}_{20}\text{O}_5\text{S}_2$: Calc. % : C 75,69 H 4,89 S 15,54 Tr. : 74,90 4,84 15,01

BIBLIOGRAPHIE

- (¹) C. PAULMIER, Y. MOLLIER et N. LOZAC'H.
Bull. Soc. chim., 1965, p. 2463.
- (²) A. MAYER et H. HARTMANN.
Chem. Ber., 1964, 97, 1886.
- (³) M. SAQUET.
Thèse, Caen, 1965.
- (⁴) M. SAQUET et A. THUILLIER.
C. R. Acad. Sci., 266, C, p. 290.
- (⁵) Y. MOLLIER et N. LOZAC'H.
Bull. Soc. chim., 1961, p. 614.
- (⁶) R.J.S. BEER, R.P. CARR, D. CARTWRIGHT, D. HARRIS et
R.A. SLATER.
J. chem. Soc., 1968, p. 2490.
- (⁷) G. DUGUAY.
Thèse, Nantes, 1970.
- (⁸) E. KLINGSBERG.
J. amer. chem. Soc., 1961, 83, 2934.
- (⁹) E. FUTTERER.
Dissertation, Freiburg im Breisgau, 1964.
- (¹⁰) E. KLINGSBERG et A.M. SCHREIBER.
J. amer. chem. Soc., 1962, 84, 2941.
- (¹¹) E. KLINGSBERG.
J. amer. chem. Soc., 1963, 85, 3244.
- (¹²) D. LEAVER, D.M. Mc KINNON et W.A.H. ROBERTSON.
J. chem. Soc., 1965, p. 32.

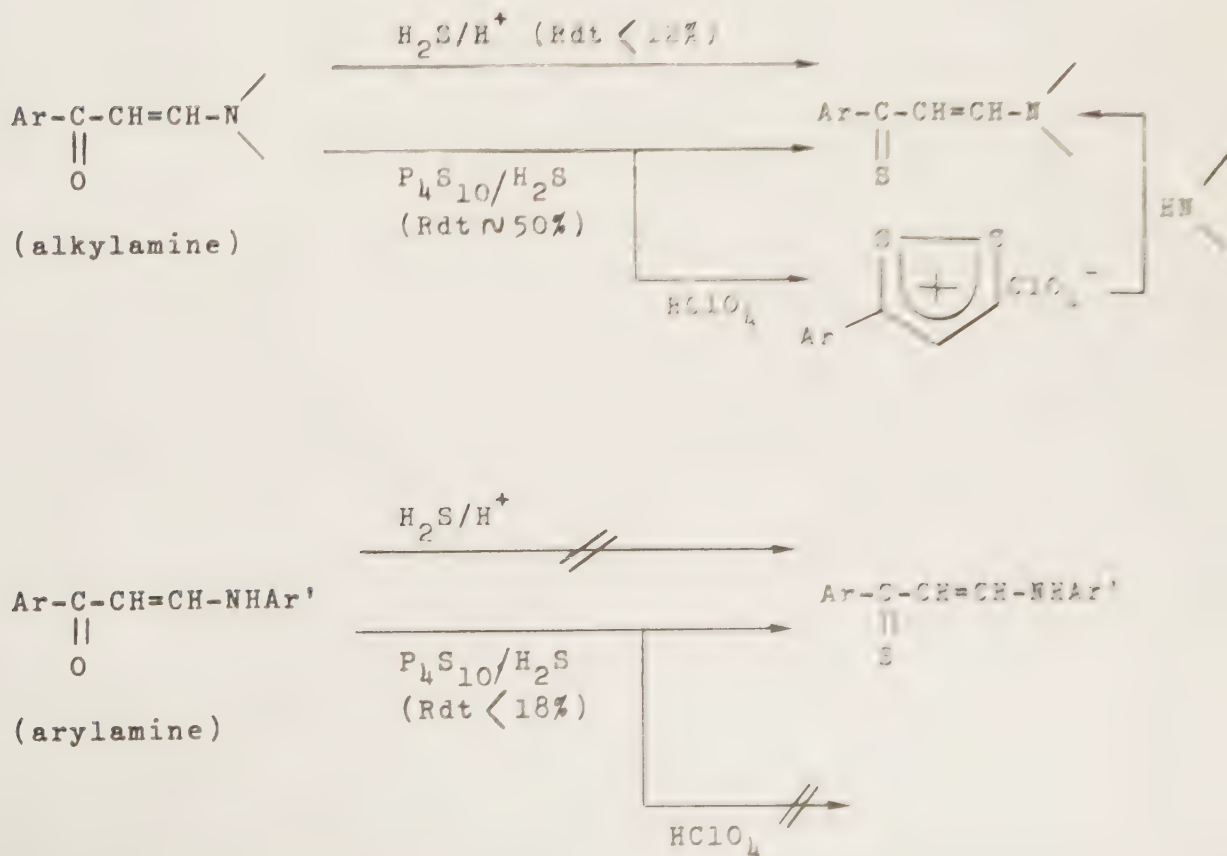
- (¹³) J.P. PRADERE.
D.E.A., Nantes, 1969.
- (¹⁴) J.P. PRADERE, A. GUENEC, G. DUGUAY, J.P. GUEMAS et
H. QUINIOU.
C.R. Acad. Sci., 269, C, p. 929.
- (¹⁵) C. BOUILLON et J. VIALLE.
Bull. Soc. chim., 1967, p. 4560.
- (¹⁶) D. LEAVER et D.M. Mc KINNON.
Chem. and Ind., 1964, 14, 461.
- (¹⁷) G. DUGUAY, H. QUINIOU et N. LOZAC'H.
Bull. Soc. chim., 1967, p. 4485.
- (¹⁸) A. THUILLIER et J. VIALLE.
Bull. Soc. chim., 1959, p. 1398 ; 1962, p. 2182, 2187
et 2194.
- (¹⁹) M. SAQUET et A. THUILLIER.
Bull. Soc. chim., 1967, p. 2841.

CONCLUSIONS

1 - Dans la première partie de notre travail, nous avons étudié la conversion des aminopropénones en aminopropénethiones à la fois par l'hydrogène sulfuré et le pentasulfure de phosphore.

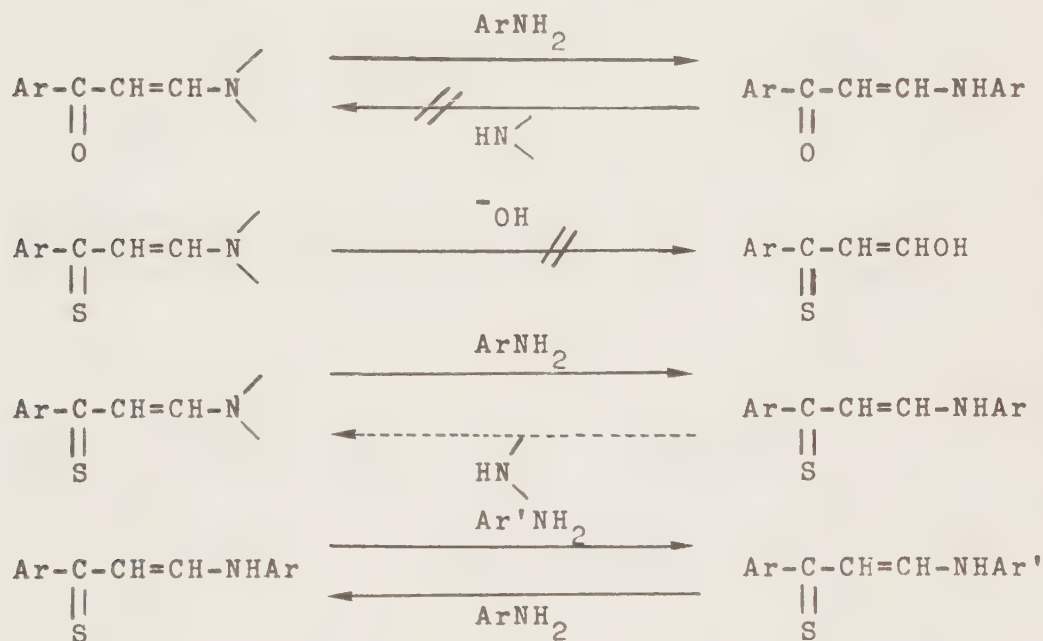
Les réactions mises en oeuvre ont été interprétées sur la base de mécanismes ioniques, bien qu'il ne faille naturellement pas exclure la participation éventuelle de mécanismes radicalaires.

Les schémas ci-après traduisent les résultats obtenus :

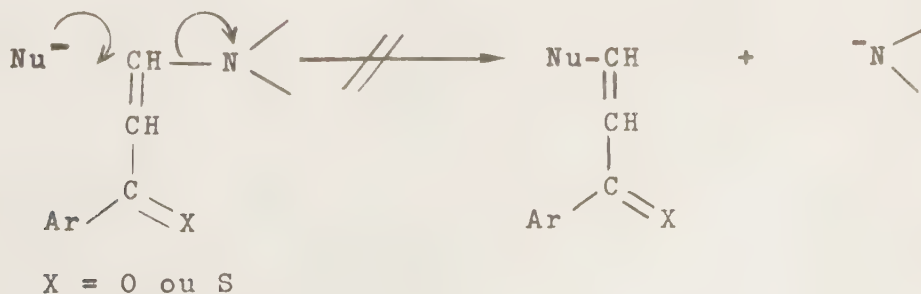


En résumé le pentasulfure de phosphore est le réactif le plus avantageux : il assure aussi bien la conversion des arylaminopropénones que des alkylaminopropénones. Dans le cas des alkylaminopropénones, une partie du composé de départ est provisoirement détournée sous forme de sel de dithiolylium. Un excès d'amine ajouté en fin de réaction transforme ce sel en aminopropènethione. Le rendement global de conversion peut alors dépasser 50 %.

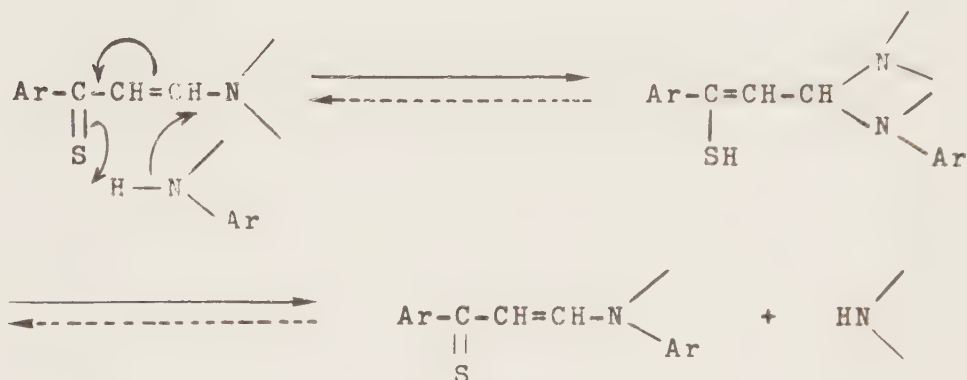
L'étude précédente a fourni des renseignements intéressants sur la réactivité des bases et des amines à l'égard des aminopropénones et des aminopropènethiones.



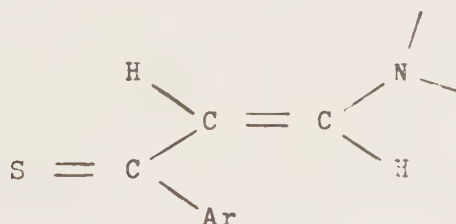
Les bases ne paraissent avoir aucune action décelable sur les aminopropènethiones. Les alkylamines ne transaminent ni les alkylaminopropénones, ni les arylaminopropénones. Les alkylamines ne transaminent que très faiblement les arylaminopropènethiones. Les arylamines provoquent des transaminations généralisées et s'échangent entre elles dans les arylaminopropènethiones. Il semble donc que l'on puisse écarter l'éventualité de substitutions nucléophiles.



L'explication la plus vraisemblable des réactions ci-dessus est celle de réactions d'addition 1-4 provoquées par l'attaque d'un hydrogène acide (hydrogènes liés à l'azote plus acides lorsqu'ils appartiennent à une arylamine plutôt qu'à une alkylamine) sur l'oxygène du carbonyle ou le soufre du thiocarbonyle. Cette réaction d'addition est suivie d'une réaction d'élimination :

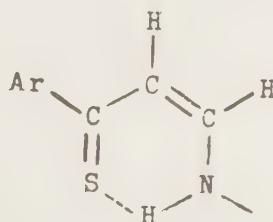


Comme les vinylogues d'amides, les vinylogues de thioamides ne comportant aucun hydrogène sur l'azote ont une configuration éthylénique trans :



Le couplage des protons éthyléniques se situe alors entre 11,5 et 12 Hz.

Les vinylogues comportant le groupement NH ont une configuration cis dans les solvants neutres :

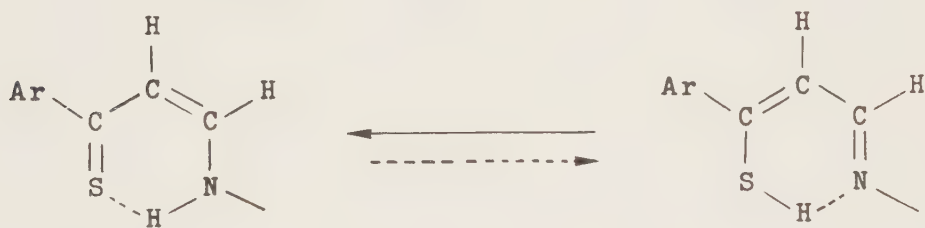


Le couplage des protons éthyléniques entre eux se situe entre 7,5 et 8 Hz. Le couplage du proton lié à l'azote avec le proton lié au carbone voisin compris entre 12,5 et 14 Hz est bien caractéristique d'une conformation CH-NH s-trans

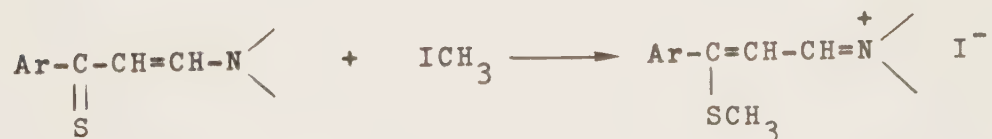
L'hydrogène chélaté donne un doublet élargi fortement déplacé vers les champs faibles : 14,5 à 15,4 Hz.

Les solvants basiques ont tendance à rompre la chélation C=S...H-N et provoquent l'isomérisation de la configuration cis en trans.

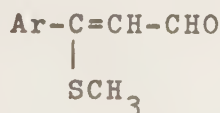
Il a été prouvé, en particulier par marquage des échantillons à l'azote 15, que la forme énaminothiocétone domine par rapport à la forme imino-énethiol :



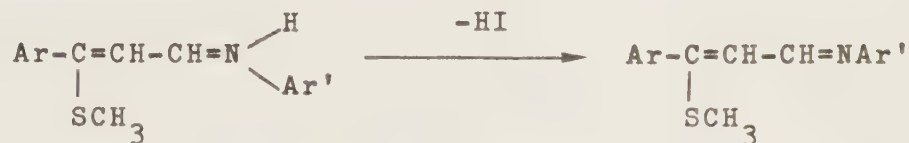
2 - La méthylation des aminopropènethiones, étudiée en seconde partie, se traduit par une S-alkylation. On peut ainsi isoler dans un premier stade le sel d'iminium.



Les iodures de N-alkyliminium sont facilement hydrolysés en aryl-3 méthylthio-3 propénals :

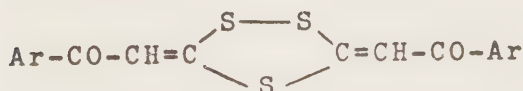
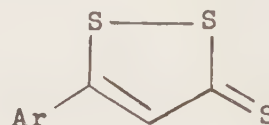
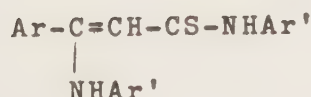


Les iodures de N-aryliminium dérivés d'une arylamine primaire perdent HI en milieu alcalin :

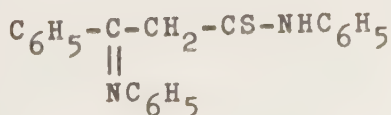


Dans certains cas l'imine résultante est unique. Le plus souvent, les spectres de RMN laissent penser qu'il s'agit d'un mélange d'imines isomères.

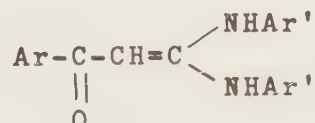
3 - En opposant des arylamines aux dithioacides β -cétoniques (tautomérisés), nous avons isolé trois types de composés : des N-aryl aryl-3 arylamino-3 propène-2 thioamides, des aryl-5 dithiole-1,2 thiones-3 et des bis(arylméthylène)-3,5 trithiolanes-1,2,4 :



Les structures de ces composés ont été établies par des **synthèses** indépendantes. Les spectres de RMN des thioamides nous ont permis en particulier de rectifier la structure suivante antérieurement proposée par MOSZEW :



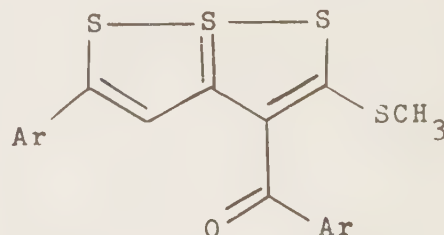
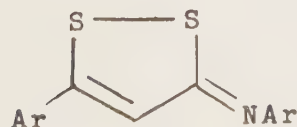
Par réaction entre les dérivés diméthylés des dithioacides β -cétoniques précédents, et les arylamines, en utilisant un nombre de moles d'amine supérieur au nombre de groupements fonctionnels du substrat susceptibles de réagir, il se confirme que l'on peut, le plus souvent, effectuer des substitutions nucléophiles sur les groupements méthylthio $-SCH_3$ en laissant intact le groupement carbonyle. Nous avons ainsi obtenu, avec de bons rendements, une série d'aryl-1 diaryl-amino-3,3 propénones-1 :



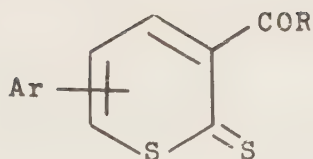
difficilement accessibles par d'autres voies.

Nous n'avons pas réussi jusqu'à présent à convertir ces composés en dérivés thiocarbonylés.

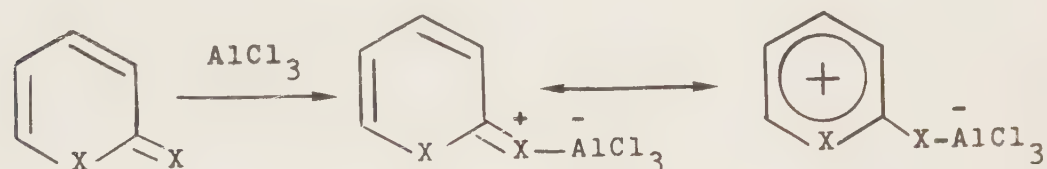
4 - Les dithioesters β -cétoniques (tautomérisés) réagissant avec les arylamines conduisent aux aryl-5 dithiole-1,2 thion-3 déjà citées, à des N-aryl aryl-5 dithiole-1,2 imines-3 et à des aroyl-3 aryl-5 méthylthio-3 trithia-1,6,6a SIV pentalènes :



En recherchant un recouplement de structure pour ces derniers composés nous avons été amenée à opposer les dithioesters β -cétoniques précédents à des sels d'aryl-3 dithiole-1,2 ylium. L'étude de la réaction a permis de l'infléchir vers la production d'acyl-3 α -dithiopyrones au détriment des aroyl-3 trithiapentalènes ci-dessus.



Ce résultat est particulièrement intéressant car l'acylation des α -dithiopyrones (et des α -pyrones) est difficilement réalisable directement en raison de la désactivation du cycle par le catalyseur d'acylation :



X = O ou S

La structure acyl-3 α -dithiopyrone a été attribuée aux composés mentionnés sur la base de recoupements chimiques obtenus, au laboratoire, avec la collaboration de J.P. PRADERE et A. GUENEC.

Nous avons enfin procédé à l'étude RMN et à l'exploration de quelques propriétés chimiques des acyl-3 α -dithiopyrones.

METHODES DE MESURE

POINTS DE FUSION.

Ils ont été déterminés à l'aide d'un microscope à platine chauffante.
(REICHERT).

SPECTRES IR.

Les spectres IR ont été enregistrés à l'aide d'un spectrophotomètre UNICAM SP 200 ; les mesures sont faites sur les substances dispersées dans le bromure de potassium.

SPECTRES DE RMN.

Ils ont été enregistrés à l'aide d'un spectromètre VARIAN A-60 ou VARIAN A-60-A (première partie). Les échantillons sont dissous dans le deutérochloroforme. La position des signaux observés est donnée par rapport au tétraméthylsilane utilisé comme référence interne. Lorsque les résultats concernent des séries de composés regroupés dans des tableaux, δ est multiplié par 10^6 et les couplages sont exprimés en hertz Hz. (s = singulet, s.e = singulet élargi, d = doublet, m = multiplet).

ANALYSES

Les microanalyses citées ont été effectuées par le SCM du CNRS de CAEN.

INDEX

C ₅ H ₈ OS ₂	Hydroxy-3 méthyl-3 propène-2 dithioate de méthyle.....	124
C ₇ H ₆ O ₄ S ₄	Sulfate de thiényl-2':3 dithiole-1,2 ylium.....	126
C ₈ H ₈ OS ₃	Hydroxy-3 thiényl-2':3 propène-2 dithioate de méthyle.....	124
C ₉ H ₅ ClS ₃	p-Chlorophényl-5 dithiole-1,2 thione-3.....	89
C ₉ H ₆ S ₃	Phényl-5 dithiole-1,2 thione-3.....	89, 91, 125
C ₉ H ₇ ClOS ₂	Acide(p-chlorophényl-3 hydroxy-3) propène-2 dithioïque.....	89
C ₉ H ₇ ClO ₄ S ₃	Sulfate de p-chlorophényl-3 dithiole-1,2 ylium.....	126
C ₉ H ₈ OS ₂	Acide (hydroxy-3 phényl-3) propène-2 dithioïque.....	88
C ₉ H ₈ O ₄ S ₃	Sulfate de phényl-3 dithiole-1,2 ylium.....	126
C ₉ H ₈ O ₄ S ₃	Sulfate de phényl-4 dithiole-1,2 ylium.....	126
C ₉ H ₁₀ OS ₃	Bis(méthylthio)-3,3 thiényl-2':1 propène-2 one-1.....	92
C ₁₀ H ₈ S ₃	p-Tolyl-5 dithiole-1,2 thione-3.....	89
C ₁₀ H ₉ ClOS ₂	p-Chlorophényl-3 hydroxy-3 propène-2 dithioate de méthyle....	124
C ₁₀ H ₁₀ OS ₂	Acide (hydroxy-3 p-tolyl-3) propène-2 dithioïque.....	88
C ₁₀ H ₁₀ OS ₂	Hydroxy-3 phényl-3 propène-2 dithioate de méthyle.....	124
C ₁₀ H ₁₀ O ₄ S ₃	Sulfate de p-tolyl-3 dithiole-1,2 ylium.....	126
C ₁₀ H ₁₀ O ₅ S ₃	Sulfate de p-méthoxyphényl-3 dithiole-1,2 ylium.....	126
C ₁₁ H ₇ ClO ₄ S ₄	Perchlorate de dithiényl-2':3,5 dithiole-1,2 ylium.....	126
C ₁₁ H ₈ OS ₃	Acétyl-3 thiényl-2':6 thio-1 pyranethione-2.....	111, 131
C ₁₁ H ₁₁ BrOS ₂	p-Bromophényl-1 bis(méthylthio)-3,3 propène-2 one-1.....	92
C ₁₁ H ₁₁ ClOS ₂	p-Chlorophényl-1 bis(méthylthio)-3,3 propène-2 one-1.....	92

C ₁₁ H ₁₂ OS ₂	Hydroxy-3 p-tolyl -3 propène-2 dithioate de méthyle.....	124
C ₁₁ H ₁₂ OS ₂	Bis(méthylthio)-3,3 phényl-1 propène-2 one-1.....	92
C ₁₁ H ₁₂ O ₂ S	p-Méthoxyphényl-3 méthylthio-3 propénal.....	61
C ₁₁ H ₁₂ O ₂ S ₂	Hydroxy-3 p-méthoxyphényl-3 propène-2 dithioate de méthyle...	124
C ₁₁ H ₁₂ O ₄ S ₄	Méthylsulfate de méthylthio-3 phényl-5 dithiole-1,2 ylium....	101
C ₁₁ H ₁₃ NO	N,N-diméthylamino-3 phényl-1 propène-2 one-1.....	36
C ₁₁ H ₁₃ NOS	Pyrrolidino-3 thiényl-2':1 propène-2 one-1.....	36
C ₁₁ H ₁₃ NS	N,N-diméthylamino-3 phényl-1 propène-2 thione-1.....	38, 40
C ₁₁ H ₁₃ NS ₂	Pyrrolidino-3 thiényl-2':1 propène-2 thione-1.....	38, 40
C ₁₂ H ₁₄ OS ₂	Bis(méthylthio)-3,3 p-tolyl-1 propène-2 one-1.....	92
C ₁₂ H ₁₄ O ₂ S ₂	p-Méthoxyphényl-1 bis(méthylthio)-3,3 propène-2 one-1.....	92
C ₁₂ H ₁₅ NOS	Pipéridino-3 thiényl-2':1 propène-2 one-1.....	36
C ₁₂ H ₁₅ NS ₂	Pipéridino-3 thiényl-2':1 propène-2 thione-1.....	38, 40
C ₁₃ H ₉ ClOS ₂	Acétyl-3 p-chlorophényl-6 thio-1 pyranethione-2.....	111, 131
C ₁₃ H ₁₀ OS ₂	Acétyl-3 phényl-5 thio-1 pyranethione-2.....	111, 131
C ₁₃ H ₁₀ OS ₂	Acétyl-3 phényl-6 thio-1 pyranethione-2.....	111, 131
C ₁₃ H ₁₁ NOS	Anilino-3 thiényl-2':1 propène-2 one-1.....	37
C ₁₃ H ₁₁ NS ₂	Anilino-3 thiényl-2':1 propène-2 thione-1.....	39
C ₁₃ H ₁₅ NO	Phényl-1 pyrrolidino-3 propène-2 one-1.....	36
C ₁₃ H ₁₅ NO ₂	Morpholino-3 phényl-1 propène-2 one-1.....	36
C ₁₃ H ₁₅ NS	Phényl-1 pyrrolidino-3 propène-2 thione-1.....	38, 40
C ₁₃ H ₁₇ NO	N,N-diéthylamino-3 phényl-1 propène-2 one-1.....	36
C ₁₃ H ₁₇ NS	N,N-diéthylamino-3 phényl-1 propène-2 thione-1.....	38, 40
C ₁₄ H ₁₂ OS ₂	Acétyl-3 p-tolyl-6 thio-1 pyranethione-2.....	111, 131
C ₁₄ H ₁₂ O ₂ S ₂	Acétyl-3 p-méthoxyphényl-6 thio-1 pyranethione-2.....	111, 131
C ₁₄ H ₁₃ IOS ₂	Iodure d'acétyl-3 méthylthio-2 phényl-5 thio-1 pyrylium.....	128
C ₁₄ H ₁₃ NOS	Thiényl-2':1 p-toluidino-3 propène-2 one-1.....	37

C ₁₄ H ₁₃ NOS ₂	o-Anisidino-3 thiényl-2':1 propène-2 thione-1.....	39
C ₁₄ H ₁₃ NOS ₂	p-Anisidino-3 thiényl-2':1 propène-2 thione-1.....	39
C ₁₄ H ₁₃ NO ₂ S	o-Anisidino-3 thiényl-2':1 propène-2 one-1.....	37
C ₁₄ H ₁₃ NO ₂ S	p-Anisidino-3 thiényle-2':1 propène-2 one-1.....	37
C ₁₄ H ₁₃ NS ₂	Thiényl-2':1 p-toluidino-3 propène-2 thione-1.....	39
C ₁₄ H ₁₆ BrNO	p-Bromophényl-1 pipéridino-3 propène-2 one-1.....	36
C ₁₄ H ₁₆ BrNS	p-Bromophényl-1 pipéridino-3 propène-2 thione-1.....	38, 40
C ₁₄ H ₁₇ NO	Phényl-1 pipéridino-3 propène-2 one-1.....	36
C ₁₄ H ₁₇ NS	Phényl-1 pipéridino-3 propène-2 thione-1.....	38, 40
C ₁₅ H ₁₀ OS ₄	Acétyl-3 dithiényl-2':4,6 thio-1 pyranethione-2.....	112, 132
C ₁₅ H ₁₀ OS ₆	Méthylthio-2 thénoyl-2':3 thiényl-2':5 trithia-1,6,6a S ^{IV}	
	pentalène.....	129
C ₁₅ H ₁₁ ClO ₄ S ₂	Perchlorate de diphenyl-3,4 dithiole-1,2 ylium.....	126
C ₁₅ H ₁₁ ClO ₄ S ₂	Perchlorate de diphenyl-3,5 dithiole-1,2 ylium.....	126
C ₁₅ H ₁₁ NS ₂	N-phényl phényl-5 dithiole-1,2 imine-3.....	125
C ₁₅ H ₁₃ NO	Anilino-3 phényl-1 propène-2 one-1.....	37
C ₁₅ H ₁₄ O ₂ S ₄	Acétyl-3 p-méthoxyphényl-5 méthylthio-2 trithia-1,6,6a S ^{IV}	
	pentalène.....	129
C ₁₅ H ₁₉ NOS	p-Méthoxyphényl-1 pipéridino-3 propène-2 thione-1.....	38, 40
C ₁₅ H ₁₉ NO ₂	p-Méthoxyphényl-1 pipéridino-3 propène-2 one-1.....	36
C ₁₅ H ₂₀ INOS	Iodure de p-méthoxyphényl-3 méthylthio-3 propène-2 pyrrolidiniminium-1.....	63
C ₁₅ H ₂₀ INO ₂ S	Iodure de p-méthoxyphényl-3 méthylthio-3 propène-2 morpholiniminium-1.....	63
C ₁₆ H ₁₀ OS ₃	Phényl-5 thénoyl-2':3 thio-1 pyranethione-2.....	111, 132
C ₁₆ H ₁₃ ClO ₄ S ₂	Perchlorate de méthyl-4 diphenyl-3,5 dithiole-1,2 ylium.....	126

C ₁₆ H ₁₅ NO	Phényl-1 p-toluidino-3 propène-2 one-1.....	33
C ₁₆ H ₁₅ NOS	o-Anisidino-3 phényl-1 propène-2 thione-1.....	39
C ₁₆ H ₁₅ NOS	p-Anisidino-3 phényl-1 propène-2 thione-1.....	39
C ₁₆ H ₁₅ NS	Phényl-1 p-toluidino-3 propène-2 thione-1.....	39
C ₁₆ H ₁₅ NO ₂	o-Anisidino-3 phényl-1 propène-2 one-1.....	37
C ₁₆ H ₁₅ NO ₂	p-Anisidino-3 phényl-1 propène-2 one-1.....	37
C ₁₆ H ₂₂ INOS	Iodure de p-méthoxyphényl-3 méthylthio-3 propène-2 pipéridi- ninium-1.....	63
C ₁₇ H ₁₂ OS ₃	Thiényl-2':6 p-toluoyl-3 thio-1 pyranmethione-2.....	110, 131
C ₁₇ H ₁₂ O ₂ S ₃	p-Méthoxybenzoyl-3 thiényl-2':6 thio-1 pyranmethione-2.....	110, 131
C ₁₇ H ₁₂ O ₂ S ₃	p-Méthoxyphényl-6 thénoyl-2':3 thio-1 pyranmethione-2.....	110, 131
C ₁₇ H ₁₇ BRINS	Iodure de p-bromophényl-3 méthylthio-3 N-p-tolyl propène-2 iminium-1.....	64
C ₁₇ H ₁₇ CLINS	Iodure de p-chlorophényl-3 méthylthio-3 N-p-tolyl propène-2 iminium-1.....	64
C ₁₇ H ₁₇ NOS	N-p-Méthoxyphényl méthylthio-3 phényl-3 propène-2 imine-1.....	65
C ₁₇ H ₁₇ NOS	p-Méthoxyphényl-3 méthylthio-3 N-phényl propène-2 imine-1.....	65
C ₁₇ H ₁₈ INOS	Iodure de p-méthoxyphényl-3 méthylthio-3 N-phényl propène-2 iminium-1.....	64
C ₁₇ H ₁₈ INOS	Iodure de N-p-méthoxyphényl méthylthio-3 phényl-3 propène-2 iminium-1.....	64
C ₁₇ H ₁₈ INS	Iodure de méthylthio-3 phényl-3 N-p-tolyl propène-2 iminium-1.	64
C ₁₈ H ₁₀ Cl ₂ OS ₂	p-Chlorobenzoyl-3 p-chlorophényl-6 thio-1 pyranmethione-2.....	110, 130
C ₁₈ H ₁₀ Cl ₂ O ₂ S ₃	Bis(p-chlorobenzoylméthylène)-3,5 trithiolanne-1,2,4.....	89
C ₁₈ H ₁₁ ClOS ₂	p-Chlorobenzoyl-3 phényl-5 thio-1 pyranmethione-2.....	111, 131
C ₁₈ H ₁₂ OS ₂	Benzoyl-3 phényl-5 thio-1 pyranmethione-2.....	111, 131
C ₁₈ H ₁₂ OS ₂	Benzoyl-3 phényl-6 thio-1 pyranmethione-2.....	110, 130

$C_{18}H_{12}O_2S_3$	Bis(benzoylméthylène)-3,5 trithiolanne-1,2,4.....	91
$C_{18}H_{12}S_3$	Phényl-6 thiobenzoyl-3 thio-1 pyranne-2.....	127
$C_{18}H_{19}NOS$	p-Méthoxyphényl-3 méthylthio-3 N-p-tolyl propène-2 imine-1...	65
$C_{18}H_{19}NO_2S$	p-Méthoxyphényl-3 N-p-méthoxyphényl méthylthio-3 propène-2 imine-1.....	65
$C_{18}H_{20}INOS$	Iodure de p-méthoxyphényl-3 méthylthio-3 N-p-tolyl propène-2 iminium-1.....	64
$C_{18}H_{20}INO_2S$	Iodure de p-méthoxyphényl-3 N-p-méthoxyphényl méthylthio-3 propène-2 iminium-1.....	64
$C_{18}H_{20}INS$	Iodure de méthylthio-3 p-tolyl-3 N-p-tolyl propène-2 iminium-1 p-chlorobenzoyl-3 p-chlorophényl-5 méthylthio-2 trithia-1,6,6a SIV pentalène.....	129
$C_{19}H_{12}Cl_2OS_4$	Dianilino-3,3, thiényl-2':1 propène-2 one-1.....	94
$C_{19}H_{16}N_2OS$	Acétyl-3 diphenyl-4,6 thio-1 pyranne-2.....	112, 132
$C_{19}H_{14}OS_2$	Phényl-5 p-toluoyl-3 thio-1 pyranne-2.....	111, 132
$C_{19}H_{14}OS_4$	Benzoyl-3 méthylthio-2 phényl-5 trithia-1,6,6a SIV pentalène..	125, 129
$C_{19}H_{14}O_2S_2$	p-Méthoxybenzoyl-3 phényl-5 thio-1 pyranne-2.....	111, 132
$C_{20}H_{16}Cl_2HgO_3S_2$	Complexe mercurique de la p-méthoxybenzoyl-3 p-méthoxyphényl-6 thio-1 pyranne-2.....	128
$C_{20}H_{16}OS_2$	p-Toluoyl-3 p-tolyl-6 thio-1 pyranne-2.....	110, 130
$C_{20}H_{16}O_2S_2$	p-Méthoxyphényl-6 p-toluoyl-3 thio-1 pyranne-2.....	110, 130
$C_{20}H_{16}O_2S_3$	Bis(p-toluoylméthylène)-3,5 trithiolanne-1,2,4.....	89
$C_{20}H_{16}O_3S_2$	p-Méthoxybenzoyl-3 p-méthoxyphényl-6 thio-1 pyranne-2...	110, 130
$C_{20}H_{16}O_4S$	p-Méthoxybenzoyl-3 p-méthoxyphényl-6 thio-1 pyranne-2.....	127
$C_{20}H_{18}O_2S_3$	Di-p-méthoxyphényl-2,6 épithio-2,6 dithia-1,5 cycloocta-diène-3,7.....	18
$C_{20}H_{20}O_2S_4$	Di-p-méthoxyphényl-1,3 tétrathia-2,4,6,8 adamantane.....	18

$C_{21}H_{17}BrN_2O$	Dianilino-3,3 p-Bromophényl-1 propène-2 one-1.....	94
$C_{21}H_{17}ClN_2O$	Dianilino-3,3 p-chlorophényl-1 propène-2 one-1.....	94
$C_{21}H_{17}ClN_2S$	Anilino-3 p-chlorophényl-3 N-phényl propènethioamide.....	90
$C_{21}H_{18}N_2O$	Dianilino-3,3 phényl-1 propène-2 one-1.....	94
$C_{21}H_{18}N_2S$	Anilino-3 phényl-3 N-phényl propènethioamide.....	90, 92
$C_{21}H_{18}OS_4$	Méthylthio-2 p-toluoyl-3 p-tolyl-5 trithia-1,6,6a SIV pentalène.....	129
	Acétyl-3 di-p-méthoxyphényl-4,6 thio-1 pyranthione-2.....	112, 132
$C_{21}H_{18}O_3S_2$	Méthylthio-2 p-méthoxybenzoyl-3 p-méthoxyphényl-5 trithia-1,6,6a SIV pentalène.....	129
$C_{22}H_{20}N_2O$	Dianilino-3,3 p-tolyl-1 propène-2 one-1.....	94
$C_{22}H_{20}N_2S$	Anilino-3 N-phényl p-tolyl-3 propènethioamide.....	90
$C_{22}H_{20}N_2O_2$	Dianilino-3,3 p-méthoxyphényl-1 propène-2 one-1.....	94
$C_{23}H_{22}N_2O$	Phényl-1 di(o-toluidino)-3,3 propène-2 one-1.....	94
$C_{23}H_{22}N_2O$	Phényl-1 di(m-toluidino)-3,3 propène-2 one-1.....	94
$C_{23}H_{22}N_2O$	Phényl-1 di(p-toluidino)-3,3 propène-2 one-1.....	94
$C_{23}H_{22}N_2S$	Phényl-3 p-toluidino-3 N-p-tolyl propènethioamide.....	90
$C_{23}H_{22}N_2O_2S$	p-Anisidino-3 N-p-méthoxyphényl phényl-3 propènethioamide.....	90
$C_{23}H_{22}N_2O_3$	di(p-anisidino)-3,3 phényl-1 propène-2 one-1.....	94
$C_{24}H_{16}OS_2$	Benzoyl-3 diphényl-4,6 thio-1 pyranthione-2.....	112, 132
$C_{25}H_{18}OS_2$	Diphényl-5,6 p-toluoyl-3 thio-1 pyranthione-2.....	112, 132
$C_{25}H_{18}O_2S_2$	p-Méthoxybenzoyl-3 diphényl-4,6 thio-1 pyranthione-2.....	112, 132
$C_{26}H_{20}OS_2$	Méthyl-5 diphényl-4,6 p-toluoyl-3 thio-1 pyranthione-2.....	112, 132
$C_{26}H_{20}O_3S_2$	Benzoyl-3 di-p-méthoxyphényl-4,6 thio-1 pyranthione-2.....	112, 132
$C_{27}H_{22}O_4S_2$	p-Méthoxybenzoyl-3 di-p-méthoxyphényl-4,6 thio-1 pyranthione-2.....	112, 132
	thione-2.....	112, 132
$C_{27}H_{23}N_3$	Dianilino-1,1 phényl-3 phénylimino-3 propène-1.....	93

